



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

이학석사 학위논문

해양미생물검정법을 이용한
황해연안 오염퇴적물의 생태위해도 평가

**Evaluation of potential ecological risk
associated with contaminated coastal sediments
in the Yellow Sea using marine bacteria bioassay**

2020년 8월

서울대학교 대학원

지구환경과학부

황 규 원

해양미생물검정법을 이용한
황해연안 오염퇴적물의 생태위해도 평가

지도 교수 김 중 성

이 논문을 이학석사 학위논문으로 제출함

2020년 7월

서울대학교 대학원

지구환경과학부

황 규 원

황규원의 이학석사 학위论문을 인준함

2020년 7월

위 원 장 _____ (인)

부위원장 _____ (인)

위 원 _____ (인)

초 록

생물검정법을 이용한 퇴적물 생태 위해도 평가는 육상기원 오염 물질이 해양환경으로 유입되었을 때 생물에게 미치는 영향을 진단하는데 필수적이다. 그중에서도 해양미생물의 발광저해도를 이용한 생태 위해도 평가는 상위 영양 단계 생물을 이용한 검정 결과와 상관성이 높고, 더욱 신속하고 간편하면서도 정밀하게 평가할 수 있다는 장점이 있다. 따라서 본 연구에서는 해양미생물 *Vibrio fischeri* 검정법을 이용하여 황해연안 퇴적물 내 잔류성유해물질의 잠재적 생태 위해도를 평가하였다. 퇴적물은 강, 하구와 조간대를 포함하는 황해연안 125개 정점(한국 및 중국)에서 채취하였다. 채취한 퇴적물은 수용성추출 및 유기추출한 후 생물검정과 기기분석에 사용하였다. 생태 위해도를 평가하기 위한 단위로서 발광저해의 반수영향농도(EC50)를 기준으로 하는 독성단위(toxic unit, TU) 값을 이용하였다. 수용성추출액에 대한 발광저해도는 0-2.5 TU (평균 0.38)로 측정되었으며, 가장 높은 발광저해도를 보인 정점은 중국 칭다오에 위치하였고 "marginally toxic"으로 평가되었다. 한편, 발광저해도는 8종의 중금속의 농도와는 유의한 상관관계를 보이지 않았다($p>0.05$). 퇴적물 내 중금속의 농도가 관리기준을 초과하지만, 수용성 중금속의 농도는 낮기 때문에 퇴적물 내 중금속이 물에 용해되는 형태로 해양미생물에 미치는 영향이 미미함을 확인하였다. 유기추출액에 대한 발광저해도는 0-1600 TU (평균 56)로 측정되었으며, 가장 높은 발광저해도는 중국 난통의 정점에서 "moderately toxic"으로 평가되었다. 전반적으로, 발광저해도는 기수 정점에서 담수 및 해수 정점과 비교해 상대적으로 높았고, 산업단지 정점에서 다른 토지이용 유형에 비해 높은 경향을 보였다. 발광저해도는 퇴적물 내의 잔류성유해물질 중 다환방향족탄화수소, 스티렌올리고머 및 알킬페놀의 농도와 유의한 상관관계를 보였다($r=0.28$, $p<0.05$; $r=0.41$, $p<0.01$; $r=0.28$, $p<0.05$). 개별물질별로는, 2종의 다환방향족탄화수소 (Fluoranthrene, pyrene), 1종의 스티렌올리고머(2,4-

diphenyl-1-butene), 3종의 알킬페놀(Octylphenol monoethoxylate, nonylphenol monoethoxylate, nonylphenol diethoxylate)과 유의한 양의 상관관계를 보였다($r=0.29, p<0.05$; $r=0.36, p<0.01$; $r=0.51, p<0.05$; $r=0.28, p<0.05$; $r=0.30, p<0.05$; $r=0.31, p<0.05$). 본 결과는 퇴적물 내 다환방향족탄화수소, 스티렌올리고머, 알킬페놀이 생물에게 영향을 미칠 수 있는 잠재적 생물 영향 유해물질임을 시사한다. 종합적으로, 황해연안 퇴적물의 생태 위해도는 수용성물질보다 유기화합물이 큰 것으로 나타났다. 본 연구는 해양미생물 발광저해도를 이용하여 황해연안 퇴적물의 생태 위해도에 대한 기초 자료를 제공하였으며, 광역해양생태계 규모에서 퇴적물 환경을 평가하는데 유용한 접근법을 제안하였다는 점에 의의가 있다.

주제어: 해양생태계, 체외생물검정법, 해양박테리아, 잔류성유기오염물질, 황해

학 번: 2018-24741

목 차

초록	i
목차	iii
표 목차	iv
그림 목차	vii
부록 목차	viii
제 1 장 서론	1-5
1.1. 연구배경과 연구목적	1
제 2 장 재료 및 방법	6-14
2.1. 연구지역 및 시료채취	6
2.2. 해양미생물검정 및 기기분석	8
2.3. 자료분석	12
제 3 장 결과 및 토의	15-45
3.1. 퇴적물 해양미생물검정	15
3.1.1. 퇴적물 수용성추출액	15
3.1.2. 퇴적물 유기추출액	19
3.2. 퇴적물 생태 위해도 평가	24
3.2.1. 오염물질과 생물 영향의 관계	30
3.2.2. 선행연구와의 비교	44
제 4 장 요약 및 결론	46-47
참고문헌	48
부록	54
영문초록	65

표 목차

Table 1.1.	4
General description of test species, <i>Vibrio fischeri</i> .	
Table 2.1.	10
Description of test conditions and test acceptability criteria for luminescent bacteria test.	
Table 3.1.	23
Summary of toxic unit for aqueous and organic extracts of sediments in the Yellow Sea.	
Table 3.2.	25
Concentrations of heavy metals in aqueous extracts of sediments collected from fresh water (F) ($n = 18$), brackish water (B) ($n = 22$), and sea water (S) ($n = 10$) areas in the Yellow Sea. Details of geographical setting for sampling sites refer in Figure. 2.1.	
Table 3.3.	29
Spearman correlation analysis between concentrations of heavy metals in aqueous extracts and toxic unit for organic extracts (TU_{org}).	

그림 목차

- Figure 2.1.** 7
Map showing the sampling sites in the Yellow Sea (Total = 125 sites). Color in circle indicates salinity. Sites in the Yellow Sea (KOR) consist Anmyeon (AM), Asan (AS1, 2), Cheonsu (CS1, 2), Daebu (DB), Geumgang (GG1, 2), Gomso (GS), Hampyeong (HP), Jeungdo (JD), Lake Shihwa (LS1, 2, 4), Manlipo (ML), Sinduri (SD), Sapgyo (SG1, 2), and Yeongsan (YS1, 2) ($n = 20$). Sites in the Yellow Sea (CHN) consist Dandong (DD1–4), Dalian (DL3, 5), Lianyungang (LY1–4), Nantong (NT1–10), Qingdao (QD1–7), Rizhao (RZ1, 2), Weihai (WH1–3), Yangcheng (YC1–8) and Yantai (YT5, 6) ($n = 42$). Sites in Bohai Sea consist Binzhou (BZ1–6), Dalian (DL1,2,4,6), Dongying (DY1–5), Huludao (HL1–6), Jinzhou (JZ1–5), Panjin (PJ1,2), Qinhuangdao (QH1–7), Tianjin (TJ1–7), Tangshan (TS1–7), Weifang (WF1–8), Yingkou (YK1–YK3) and Yantai (YT1–4) ($n = 63$).
- Figure 2.2.** 11
Scheme diagram showing analyses procedures. Eight heavy metals, eight soluble heavy metals in aqueous extracts, and sixteen polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), ten styrene oligomers (SOs) and six alkylphenols (APs) are analyzed. (Concentrations of heavy metals and organic compounds in the dashed box referred from (a) Tian et al., 2020 and (b) Yoon et al., 2020, respectively.).
- Figure 3.1.** 16
Bioluminescence inhibition by *Vibrio fischeri* for aqueous extracts of sediments in the Yellow Sea. Lower than 1 toxic unit (TU) is non-toxic, higher than 1 TU is marginally toxic, higher than 10 TU is moderately toxic, and higher than 100 TU is highly toxic, but moderately toxic and highly toxic sample for aqueous extracts were not in this study. Details of toxic unit approach refer in Chapter 2.
- Figure 3.2.** 18
Bioluminescence inhibition by *Vibrio fischeri* for aqueous extracts of sediments in the Yellow Sea by sea areas (a), salinity (b), and land use types (c). Panels: (a) Yellow Sea (KOR), (YSK) ($n = 20$); Yellow Sea (CHN) (YSC) ($n = 42$); Bohai Sea (CHN) (BS) ($n = 63$) and (b) fresh water ($n = 31$), brackish water ($n = 64$), sea water (saline) ($n = 31$) and (c) agriculture ($n = 38$), aquaculture ($n = 6$), barren ($n = 26$), beach ($n = 9$), industrial ($n = 22$), municipal ($n = 20$), saltern ($n = 5$). Details of toxic unit approach refer in Chapter 2.

Figure 3.3. 20
Bioluminescence inhibition by *Vibrio fischeri* for organic extracts of sediments in the Yellow Sea. Lower than 100 toxic unit (TU) is non-toxic, higher than 100 TU is marginally toxic, and higher than 1000 TU is moderately toxic, and higher than 10000 TU is highly toxic, but highly toxic sample for organic extracts of sediments is not in this study. Details of toxic unit approach refer in Chapter 2.

Figure 3.4. 21
Bioluminescence inhibition by *Vibrio fischeri* for organic extracts of sediments in the Yellow Sea by (a) sea areas, (b) salinity, and (c) land use types. Panels: (a) Yellow Sea (KOR) ($n = 20$), Yellow Sea (CHN) ($n = 42$), Bohai Sea (CHN) ($n = 63$) and (b) fresh water ($n = 31$), brackish water ($n = 63$), saline ($n = 31$) and (c) agriculture ($n = 38$), aquaculture ($n = 6$), barren ($n = 26$), beach ($n = 9$), industrial ($n = 22$), municipal ($n = 20$), saltern ($n = 5$). Details of toxic unit approach refer in Chapter 2.

Figure 3.5. 28
Principal component analysis (PCA) ordination among eight heavy metals (Cd, Pb, Cu, Zn, Cr, Ni, As, and Hg) in sediment, eight of soluble heavy metals in aqueous extracts, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), styrene oligomers (SOs), alkylphenols (APs), bioluminescence inhibition for aqueous extracts of sediments ($TU_{aqu.}$), and four environmental variables (salinity, total organic carbon, TOC; total nitrogen, TN; mud contents, MC).

Figure 3.6. 31
Spearman correlation analysis between concentrations ($mg\ kg^{-1}$) of eight metals (Cd, Pb, Cu, Zn, Cr, Ni, As, and Hg) and toxic unit. The toxic unit was determined by bioluminescence inhibition after exposure in aqueous extracts of sediments. Details of toxic unit approach refer in Chapter 2.

Figure 3.7. 32
Principal component analysis (PCA) ordination among eight heavy metals (Cd, Pb, Cu, Zn, Cr, Ni, As, and Hg), bioluminescence inhibition for aqueous extracts of sediments ($TU_{aqu.}$), and four environmental variables (salinity, total organic carbon, TOC; total nitrogen, TN; mud contents, MC). Details of toxic unit approach refer in Chapter 2.

Figure 3.8. 34
Spearman correlation analysis between concentrations ($ug\ L^{-1}$, $ng\ L^{-1}$) of eight soluble metals (Cd, Pb, Cu, Zn, Cr, Ni, As, and Hg) and bioluminescence inhibition for aqueous extracts of sediments. Details of toxic unit approach refer in Chapter 2.

Figure 3.9. 36

Principal component analysis (PCA) ordination between eight soluble heavy metals (Cd, Pb, Cu, Zn, Cr, Ni, As, and Hg), bioluminescence inhibition for aqueous extracts of sediments ($TU_{aqu.}$), and four environmental variables (salinity, total organic carbon, TOC; total nitrogen, TN; mud contents, MC).

Figure 3.10. 37

Spearman correlation analysis between potential ecological risk index (RI), toxic risk index (TRI), ΣHQ_{metals} and bioluminescence inhibition for aqueous extracts of sediments. Details of toxic unit approach refer in Chapter 2.

Figure 3.11. 39

Spearman correlation analysis between concentrations ($ng\ g^{-1}$) of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), styrene oligomers (SOs), alkylphenols (APs) and bioluminescence inhibition for organic extracts of sediments. Details of toxic unit approach refer in Chapter 2.

Figure 3.12. 40

Spearman correlation analysis between concentrations ($ng\ g^{-1}$) of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and bioluminescence inhibition for organic extracts of sediments. (Naphthalene, Na; Acenaphthylene, Acl; Acenaphthene, Ace; Fluorene, Flu; Phenanthrene, Phe; Anthracene, Ant; Fluoranthrene, Fl; Pyrene, Py; Benzo[*a*]anthracene, BaA; Chrysene, Chr; Benzo[*b*]fluoranthene, BbF; Benzo[*k*]fluoranthene, BkF; Benzo[*a*]pyrene, BaP; Indeno[1,2,3-*cd*]pyrene, IcdP; Dibenzo[*a,h*]anthracene, DbahA; Benzo[*g,h,i*]perylene, BghiP). Details of toxic unit approach refer in Chapter 2.

Figure 3.13. 41

Spearman correlation analysis between concentrations ($ng\ g^{-1}$) of 10 styrene oligomers (SOs) and bioluminescence inhibition for organic extracts of sediments. (1,3-diphenylpropane, SD1; cis-1,2-diphenylcyclobutane, SD2; 2,4-diphenyl-1-butene, SD3; trans-1,2-diphenylcyclobutane, SD4; 2,4,6-triphenyl-1-hexene, ST1; 1e-phenyl-4e-(1-phenylethyl)-tetralin, ST2; 1a-phenyl-4e-(1-phenylethyl)-tetralin, ST3; 1a-phenyl-4a-(1-phenylethyl)-tetralin, ST4; 1e-phenyl-4a-(1-phenylethyl)-tetralin, ST5; 1,3,5-triphenylcyclohexane (isomer mix), ST6). Details of toxic unit approach refer in Chapter 2.

Figure 3.14. 42
Spearman correlation analysis between concentrations (ng g^{-1}) of 6 alkylphenols (APs) and bioluminescence inhibition for organic extracts of sediments. (Octylphenol, OP; Octylphenol monoethoxylate, OP1EO; Octylphenol diethoxylate, OP2EO; Nonylphenols, NP; Nonylphenol monoethoxylate, NP1EO; Nonylphenol diethoxylate, NP2EO). Details of toxic unit approach refer in Chapter 2.

Figure 3.15. 43
Principal component analysis (PCA) ordination among polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), styrene oligomers (SOs), alkylphenols (APs), bioluminescence inhibition for organic extracts of sediments (TU_{org}), and four environmental variables (salinity, total organic carbon, TOC; total nitrogen, TN; mud contents, MC).

Figure 3.16. 45
Mini-review toxic unit (TU) for aqueous and organic extracts from different areas. Details of toxic unit approach refer in Chapter 2.

부록 목차

Appendix 1.	34
Description of the sample sites and physicochemical parameters of sediments in the Yellow Sea.	

제 1 장 서 론

1.1. 연구배경과 연구목적

황해연안은 산업단지, 농업지, 양식장으로의 이용과 같은 다양한 인위적 활동이 지속해서 일어나는 지역이다. 연안에서의 인위적 활동으로 발생한 오염물질은 황해 북부의 황하, 한반도 북부의 알루강, 한국의 한강과 금강을 포함하여 60개가 넘는 주요 강과 작은 강들을 통해 황해연안으로 유입된다(Koh et al., 2006; Wang et al., 2015; Zhen et al., 2016; Jeon et al., 2017). 특히, 잔류성유해물질(Persistent toxic substances, PTSs)은 쉽게 분해되지 않으며, 물과 달리 이동성이 없어 시간에 따른 변동이 크지 않은 퇴적물 내에 축적되는 특징이 있다(Khim and Hong, 2014; Kim et al., 1999; Wang et al., 2016; Hong et al., 2019). 퇴적물 내 축적된 잔류성유해물질은 저서성 해양생물뿐만 아니라, 채부유를 통해 부유성 해양생물에도 내분비계 교란, 기형, 발암 등 부정적 영향을 미칠 수 있다(Koh et al., 2002; Khim and Hong, 2014).

황해연안에서는 중금속(Heavy metals, HMs), 다환방향족탄화수소(Polycyclic aromatic hydrocarbon, PAHs), 스티렌올리고머(Styrene oligomers, SOs)와 알킬페놀(Alkylphenols, APs)과 같은 잔류성유해물질로 인한 오염 사례가 지속적으로 보고되고 있으며, 이러한 물질들은 생물축적 면에서 인간에게도 심각한 악영향을 초래할 수 있다(Koh et al., 2002, 2006; Hong et al., 2016; Tian et al., 2020; Yoon et al., 2020). 중금속은 채광 및 공업단지와 같은 점오염원과 도로나 토양 등과 같은 비점오염원에서 연안으로 유입되어 해양생물에 급성 또는 만성 중독 증상을 일으키고, 내분비 기능을 저하하며 발암성 물질로 알려져 있다(Roman et al., 2007; Paramasivam et al., 2015; Ryu et al., 2016; Gao et al., 2016, 2018).

다환방향족탄화수소는 원유, 석탄의 불완전한 연소로 생성되며 미국 환경보호청(United States Environmental Protection Agency, US EPA)에 의해 퇴적물 내 주요 유해물질로 등록된 돌연변이 유발 및 발암성 물질이다(Keith and Telliard, 1979). 스티렌올리고머는 스티렌다이머(Styrene dimers, SDs)와 스티렌트라이머(Syrene trimers, STs)를 포함하며 고온(240–300 °C)에서 폴리스티렌 플라스틱이 분해되면서 생성되고(Kwon et al., 2014), 생물에 유전과 생식 장애를 일으킨다고 알려져 있다(Ohyama et al., 2001; Tatarazako et al., 2002). 알킬페놀은 노닐페놀(Nonylphenols, NPs)과 옥틸페놀(Octylphenols, OPs)을 포함하며 계면활성제 또는 살충제와 제초제의 분사제 등으로 사용되고 에스트로겐 활성을 나타내어 생물의 내분비계를 교란시킨다고 알려져 있다(Giesy et al., 2002; Soares et al., 2008; Chen and Yen 2013; Lee et al., 2017).

화학분석 결과로 대상 오염물질의 농도가 퇴적물 환경 기준 미만일 경우에 개별물질의 유해성이 낮다고 추측한다. 하지만 실제 환경에서는 오염물질들이 퇴적물 내 복합적으로 존재하여 개별적으로 또는 작용제와 함께 반응하여 생물에게 부정적 영향을 미칠 수 있다. 그러므로 화학분석만으로 오염의 정도와 생물에 미치는 영향을 평가하는 데 한계가 있다(Chapman, 2007). 따라서, 더 정확한 생태 위해 영향을 확인하기 위해서는 생물검정법을 통해 오염물질이 생물에게 미치는 잠재적 영향을 파악하고 화학 분석과 생물검정의 결과를 종합하여 해석하는 것이 필요하다(Samoiloff et al., 1983; Schuetzle and Lewtas, 1986; Grifoll et al., 1990; Fernández et al., 1992; Ho and Quinn, 1993; Brack et al., 1999).

생물검정은 크게 대상 물질이 살아있는 생물에 미치는 영향을 확인하기 위한 in vivo 생물검정법과 조직 또는 세포 배양 시스템 등에

미치는 영향을 확인하기 위한 체외 노출법인 in vitro 생물검정법 두 분류로 나눌 수 있다. 일반적으로, 어류, 단각류 등의 상위단계 생물을 이용하는 in vivo 생물검정법의 경우에는 시간과 비용을 요하고 민감성이 떨어지는 경우가 많기 때문에, 시료의 개수가 많을 경우 in vitro 생물검정법이 신속성, 경제성, 정밀성, 민감성 측면에서 효율적이다(Long et al., 1996; Beg et al., 2001; Long et al., 2002; Park et al., 2005; Narracci et al., 2009; Choi et al., 2010). 본 연구에서는 광역해양생태계 규모에서 황해연안 퇴적물 내 잔류성유해물질의 생물 영향을 파악하기 위해, in vitro 생물검정법에 해당하고 생물분류군별 검정법에서 첫 번째 스크리닝 방법으로 이용되는 해양미생물 *V. fischeri* 생물검정을 수행하였다.

해양미생물 *V. fischeri* 검정법은 미생물이 오염물질에 노출되는 경우에 생체발광도가 감소하는 원리를 이용하여 대상물질의 생물 유해도를 평가한다(Bulich et al., 1981). 해양미생물 *V. fischeri*의 발광작용은 외인성 환원제가 luciferase의 효소 작용을 통해 flavin mononucleotide (FMN)의 환원을 유도하여 reduced flavin mononucleotide (FMNH₂)를 형성한다. 생성된 FMNH₂는 O₂와 반응하여 4a-peroxy-flavin이라는 중간 물질을 생성하고, 이는 지방 알데히드를 상응하는 산 및 luciferase-hydroxyflavin 복합체로 산화시킨다. 이 과정에서 490 nm에서 가장 높은 강도의 청록색 빛을 띠는 파장을 지닌 광자가 부산물로 생성된다(Meighen, 1993). *V. fischeri*에 대한 기본 정보는 Table 1.1.에 기술하였다.

Table 1.1. General description of test species, *Vibrio fischeri*.

Species	Characteristics	
<i>Vibrio fischeri</i>	Phylogeny	Bacteria - Proteobacteria - Gammaproteobacteria - Vibrionales - Vibrionaceae - <i>Vibrio</i> - <i>fischeri</i>
	Type	Gram negative, non-pathogenic bacterium
	Morphology	Cylindrical type with polar flagellates, 2–4 µm long
	Distribution	In worldwide like benthic, coastal, marine, deep sea zone or in squids and fish

해양미생물 *V. fischeri* 검정법은 육상과 해양환경의 토양, 퇴적물, 물, 공극수, 유기추출액, 수용성추출액 등 다양한 매질 및 넓은 범위의 화학물질의 유해도를 평가하는 유용한 기술로 사용된다(Bulich, 1986; Jacobs et al., 1993, Kim et al., 2007; Parvez et al., 2006). 또한, 상위 영양 단계의 생물검정법 결과와도 좋은 상관관계를 나타낸다고 알려져 있다(van Beelen, 2003). 따라서 본 생물검정 결과는 상위 단계 생물에게 미치는 유해 영향을 예측하는 기본자료로서 사용될 수 있다.

본 연구에서는 황해연안 퇴적물을 대상으로 해양미생물 검정법을 이용하여 생태 위해도를 평가하였다. 세부 목적으로, 1) 해양미생물 *V. fischeri*의 발광저해도를 통해 퇴적물 내 수용성물질 및 유기화합물의 생물 영향을 확인하고, 2) 퇴적물 내 중금속 8종(카드뮴, 납, 구리, 아연, 크롬, 니켈, 비소, 수은)과 유기화합물 32종(다환방향족탄화수소 16종, 스티렌올리고머 10종, 알킬페놀 6종) 중 발광저해와 유의한 관계가 있는 잠재적 생물 영향 오염물질을 확인하여, 황해연안 퇴적물오염의 공간적 분포 특성을 평가하였다.

제 2 장 재료 및 방법

2.1. 연구지역 및 시료채취

2018년 6월부터 7월까지 약 3주간에 걸쳐 황해연안의 주요 강, 하구와 조간대 지역의 125개 정점에서 담수, 기수, 해수 염분의 퇴적물을 채취하였다(Figure 2.1.). 조사를 수행한 연안은 한국의 네 개의 도(경기, 충남, 전북, 전남), 중국의 네 개의 도(랴오닝, 허베이, 산둥, 장쑤)와 하나의 시(톈진)를 포함하였다. 정점의 자세한 채취 일자, 위경도, 토지이용 유형, 염분, 니질함량과 총유기탄소 및 질소 함량은 Appendix 1에 기술하였다. 토지이용 유형은 조사 당시 인접한 토지의 주 이용 유형으로 결정하였다. 조사 정점의 토지 이용 유형은 21 정점의 산업단지, 20 정점의 도시, 38 정점의 농업, 9 정점의 해변, 6 정점의 양식, 5 정점의 염전과 26 정점의 나지를 포함한다.

퇴적물은 표층 2 cm 이내에서 각각 세 개의 반복구를 포함하여 채취하였다. 퇴적물 기본 항목(니질, 총유기탄소, 총질소 함량) 측정용은 스테인리스 스파툴라를 이용하여 플라스틱 통에, 유기화합물 측정용은 스테인리스 스파툴라를 이용하여 유리병에, 중금속 측정용은 플라스틱 스파툴라를 이용하여 유리병에 채취하였다. 채취된 퇴적물 시료는 드라이아이스를 채운 아이스박스에 보관하여 실험실로 운반하였다.

2.2. 해양미생물검정 및 기기분석

퇴적물 내 오염물질은 수용성추출과 유기추출 두 가지 방법으로 추출하였다. 수용성추출은 퇴적물 내 수용성 중금속의 생물 영향 확인과 추출액에 용해되는 수용성 중금속의 농도를 분석하기 위하여 해양공정시험법에 따라 진행하였다(MOF, 2018). 습식 퇴적물 3 g을 테플론 튜브에 넣고, 30 mL의 20% NaCl을 첨가하여 200 rpm으로 6시간 동안 수평 교반하였다. 추출물은 2000 rpm으로 3분간 원심분리한 뒤 상등액을 1.0 μm 여과 필터지로 걸러 내었다. 생물검정용 수용성추출액은 추출액 내 중금속의 농도가 변화하는 것을 방지하기 위해 생물검정 직전에 추출을 진행한 후 즉시 사용하였다. 기기분석용 수용성추출액은 기기분석 전에 수용성추출액 내 중금속의 농도가 변화하는 것을 방지하기 위해 질산(Nitric acid, HNO_3) 처리하여 pH를 2 이하로 유지하여 보관한 후 2주 내로 유도결합플라즈마 질량분석기(Inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP/MS) 기기를 이용하여 중금속의 농도를 분석하였다.

유기추출은 퇴적물에 흡착된 유기화합물의 영향을 보기 위한 추출 방법으로 선행연구의 방법을 따라 수행하여 생물검정에 사용하였다(Khim et al., 1999, Hong et al., 2016). 퇴적물을 동결건조하고 2 mm 체로 체질하여 균질화한 후 추출에 사용하였다. 20 g의 퇴적물을 원통형 유리섬유 여과지에 옮긴 후 350 mL 디클로로메탄(Dichloromethane, DCM) (Burdick & Jackson, Muskegon, MI)으로 16시간 동안 속실텯 추출하였다. 유기추출액 내 황은 활성화된 구리를 이용하여 제거하였고, 추출액은 회전증발기와 질소농축기를 이용하여 최종 2 mL로 농축하였다. 유기추출액 2 mL 중 0.5 mL은 디메틸설폭사이드(Dimethyl sulfoxide, DMSO, Sigma-Aldrich) 용매로 치환하여 생물검정에 사용하였다. 퇴적물의 수용성추출액과 유기추출액을 해양미생물 *V. fischeri*에 노출하여,

퇴적물 내 잔류성유해물질이 발광저해에 미치는 영향을 확인하였다. 생물검정에는 해양미생물 독성 평가 키트로 사용되는 상용화 제품인 엔톡스 기기(N-TOX model 200; NeoEnBiz Inc., Bucheon, Korea)를 이용하였다.

해양미생물 용액은 동결건조된 *V. fischeri*에 1 mL의 재활성 시약 VF100® (NeoEnBiz Inc.)을 첨가하여 활성화한 후, Azur environmental (AE) 회사에서 상업적으로 판매하는 희석액(AE diluent)에 NaCl을 녹여 만든 45 mL의 20% NaCl에 첨가하여 준비하였다. 해양미생물을 활성화시킨지 30분이 경과한 후, 국제표준화기구에서 추천한 표준독성물질인 황산아연(Zinc sulfate, $ZnSO_4$)을 사용하여 표준 독성 시약 민감도 테스트를 통한 정도 관리를 수행하였다(ISO, 1998). 황산아연 5분 노출 기준의 반수영향농도(Median effective concentration, EC50)의 95% 신뢰구간은 3–10 mg L⁻¹으로 설정하였다. 시료 용량-반응 시험은 96웰플레이트의 1열에서 11열까지 100 µl 의 20% NaCl을 주입하고, 마지막 12열에 퇴적물 추출액 200 µl를 주입한 후 12열부터 3열까지 연속 2배씩 희석된 10개의 농도 구배로하여 4 반복 실험하였다. 발광량 측정 시험은 엔톡스에 96웰플레이트를 장착시키고, 해양미생물 시약을 각 well마다 100 µl씩 자동 분주하면서 즉각적인 발광량을 측정하였다. 시료의 발광량은 1, 2 열에 위치한 대조구에 대한 상대적 발광량으로 전환하여 표현하였다. 본 해양미생물 검정법의 정보는 Table 2.1.에 요약하여 기술하였으며, 전반적인 분석 과정은 Figure 2.2. 에 나타내었다.

Table 2.1. Description of test conditions and test acceptability criteria for luminescent bacteria test.

Parameters	Test conditions
Test type	Luminescent bacteria test for liquid phase sample
Sample type	Sediments, organic extracts, aqueous elutriate extracts, pore water, any other aqueous liquid phase samples
Test species	Freeze-dried <i>Vibrio fischeri</i> ; NRRL B-11177 (N-Tox VF100®)
Diluent	20‰ NaCl
Test chamber	96-well plate
Test volume	100 µl (max)
Temperature	15 °C
Test duration	30 min.
Instrument	N-Tox Model 200
Endpoint	Bioluminescence inhibition rates after 30 min. exposure
Test acceptability criteria	1) Variation of natural light emission rate between 0 and 30 min. must be 0.6–1.8 2) The following reference toxicants cause 20–80% inhibition by 30 min. exposure - 2.2 mg L ⁻¹ of Zn ²⁺ (as zinc sulfate heptahydrate)

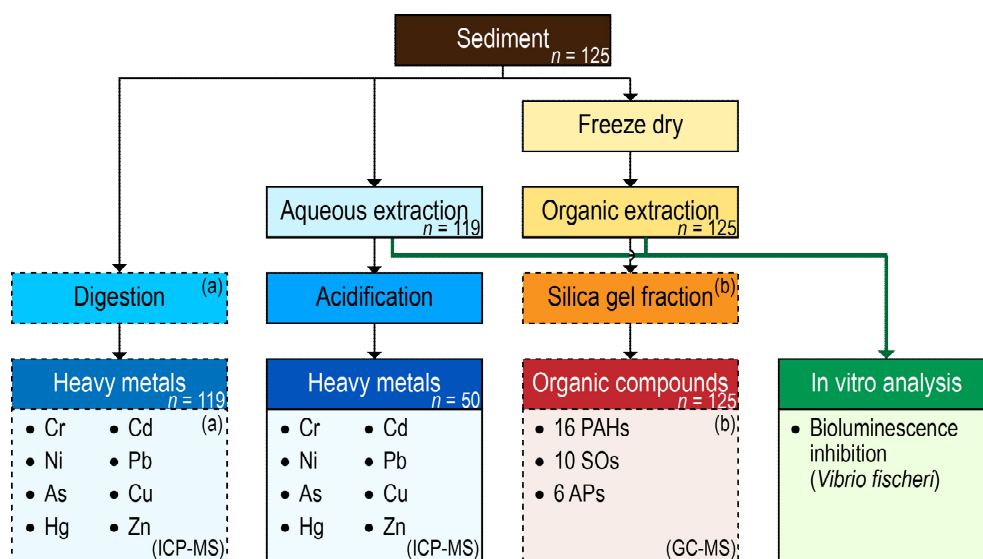


Figure 2.2.

Scheme diagram showing analyses procedures. Eight heavy metals, eight soluble heavy metals in aqueous extracts, and sixteen polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), ten styrene oligomers (SOs) and six alkylphenols (APs) are analyzed. (Concentrations of heavy metals and organic compounds in the dashed box referred from (a) Tian et al., 2020 and (b) Yoon et al., 2020, respectively.).

2.3. 자료 분석

해양미생물 발광저해도는 로그선형모델을 이용하여 반수영향농도 (EC50)로 계산하였다. EC50은 대조구 대비 50%의 발광저해를 나타내는 퇴적물 또는 퇴적물 용매 농도이다. EC50 결과는 수용성추출의 경우 mg wet sediment mL aqueous extract⁻¹로 나타내고, 유기추출의 경우 µl DMSO mL solvent⁻¹로 나타내었다. EC50은 대상물질의 유해도가 증가할수록 감소하기 때문에, 유해도가 증가할수록 발광저해도가 증가하는 직관적인 이해를 위해 EC50을 기반으로 계산한 toxic unit (TU)으로 치환하여 자료 분석에 사용하였다(Rosado et al., 2006) (Eq. 1).

$$\text{Toxic unit (TU)} = 1/\text{EC50} \times 100 \quad (\text{Eq. 1})$$

EC50의 유해 기준은 Bombardier and Bermingham (1999) 기준을 따라 네 가지 수준으로 나누었다. 수용성추출액과 유기추출액 유해 기준 범위는 non-toxic ($> 100 \text{ mg mL}^{-1}$, $>1 \text{ µl mL}^{-1}$)^①, marginally toxic ($10\text{--}99 \text{ mg mL}^{-1}$, $0.1\text{--}0.9 \text{ µl mL}^{-1}$), moderately toxic ($1\text{--}9 \text{ mg mL}^{-1}$, $0.01\text{--}0.09 \text{ µl mL}^{-1}$), highly toxic ($<1 \text{ mg mL}^{-1}$, $<0.01 \text{ µl mL}^{-1}$)이다. 본 연구에서는 EC50 유해 기준 범위를 TU 기준 범위로 치환하여 사용하였다. 수용성추출액과 유기추출액에 대한 TU의 유해 기준 범위는 다음과 같다.

non-toxic (<1 , <100)

marginally toxic ($1\text{--}10$, $100\text{--}1000$)

moderately toxic ($10\text{--}100$, $1000\text{--}10000$)

highly toxic (>100 , >10000)

^① 수용성추출액과 유기추출액 유해 기준의 세부 범위는 괄호 안에 차례대로 기술

퇴적물 추출액에 의한 발광저해도가 낮아 EC50이 측정 불가능한 경우, TU는 0으로 계산하였다.

퇴적물 내 중금속의 오염도를 평가하는 지수인 잠재생태위험지수 (Potential ecological risk index, RI), 독성위험지수(Toxic risk index, TRI), 유해지수의 합(Sum of hazard quality, $\Sigma HQ_{\text{metals}}$)과 발광저해도와 관계를 파악하였다. RI를 계산하기 위한 과정으로 개별 잠재위험도(Individual potential risk, EI)와 오염지수(Pollution index, PI)를 함께 계산하였다. RI는 Hankanson (1980) 에서 처음 제안되었고, 퇴적물 내 포괄적인 오염 상태 및 환경 유해 영향을 평가하는데 사용되는 지수이다. 관련 식은 다음과 같다.

$$EI = T_i \times PI_i \quad (\text{Eq. 2})$$

$$PI = C_n / B_n \quad (\text{Eq. 3})$$

$$RI = \sum_{i=1}^n EI \quad (\text{Eq. 4})$$

앞에 언급한 PI 계산식에 따라, T_i 는 유해영향계수로 Cd: 30, Pb = Cu = Ni: 5, Zn: 1, Cr: 2, As: 10, Hg: 40이다. C_n 은 오염물질의 농도(mg kg^{-1}), B_n 은 오염물질의 배경값(mg kg^{-1})이다. $\Sigma HQ_{\text{metals}}$ 의 식은 다음과 같다(Eq. 5) (Ryu et al., 2016).

$$\Sigma HQ_{\text{metals}} = \Sigma C_{\text{metal}} / C_{\text{reference}} \quad (\text{Eq. 5})$$

C_{metal} 은 퇴적물 시료 내 중금속의 농도이고, $C_{\text{reference}}$ 는 퇴적물 오염기준의 농도이다. $C_{\text{reference}}$ 는 한국과 중국 정점을 구분한 주의기준(Threshold Effects Level, TEL)을 따랐다. TEL은 부정적인 생태 영향이 거의 없을 것으로 예상되는 농도 수준으로, 한국 정점의 경우 Cd:

0.75 mg kg⁻¹; Pb: 44.0 mg kg⁻¹; Cu: 20.6 mg kg⁻¹; Zn: 68.4 mg kg⁻¹; Cr: 116 mg kg⁻¹; Ni: 47.2 mg kg⁻¹; As: 14.5 mg kg⁻¹; Hg: 0.11 mg kg⁻¹을 (MOF, 2013), 중국 정점은 Cd: 0.68 mg kg⁻¹; Pb: 30.20 mg kg⁻¹; Cu: 18.70 mg kg⁻¹; Zn: 124.00 mg kg⁻¹; Cr: 52.3 mg kg⁻¹; Ni: 15.90 mg kg⁻¹; As: 7.24 mg kg⁻¹; Hg: 0.13 mg kg⁻¹을 사용하였다(Long et al., 1995). $\Sigma HQ_{\text{metals}}$ 은 퇴적물 내 $C_{\text{metal}} C_{\text{reference}}^{-1}$ 이 1 이상인 요소들을 합하여 계산하였다.

해양미생물 발광저해도의 지역별, 염분별, 토지이용 유형별 유의한 차이는 SPSS 24.0 (SPSS Inc., Chicago, IL)를 이용한 Kruskal-Wallis test와 Mann-Whitney test 통계처리 기법을 통해 확인하였다. 두 개 이상의 표본을 비교하는 Kruskal-Wallis test는 분산분석(Analysis of variance, ANOVA)에 대한 비모수 검정 대안으로, 각 표본의 측도 분포가 정규 분포를 따르지 않는다고 가정한다.

해양미생물 발광저해도, 잔류성유해물질 농도 및 환경변수 간의 상관관계는 SPSS 24.0 (SPSS Inc., Chicago, IL)를 이용하여 Spearman 상관분석을 수행하여 확인하였다. 본 연구의 모든 분석에서, $p < 0.05$ 를 기준으로 표본 간 발광저해도에 유의한 차이가 있다고 판단하였다.

상관분석 결과의 종합적 해석에는 변수값들을 네제곱근 하여 PRIMER를 이용한 주성분 분석(Principal components analysis, PCA) 통계처리 기법을 사용하였다. 주성분 분석은 변수 간의 상관관계를 이용하여 상호 간의 상관성을 갖는 여러 변수의 정보를 큰 손실 없이 서로 독립적인 종합 특성치로 나타내는 분석기법이다.

제 3 장 결과 및 고찰

3.1. 퇴적물 해양미생물검정

3.1.1. 퇴적물 수용성추출액

퇴적물 수용성추출액에 대한 발광저해도는 0-2.5 TU (평균 0.38)로 측정되었다(Figure 3.1.). Bombardier and Bermingham (1999) 기준에 따라, 시료 중 87%가 “non-toxic”에, 13%가 “marginally toxic”에 해당하였고, “moderately toxic” 및 “highly toxic”에 해당하는 시료는 없었다. “marginally toxic”에 해당하는 정점은 황해(한국)의 CS2, LS1, LS2, SD, 황해(중국)의 QD5, QD7, LY2과 보하이해의 BZ1, BZ3, HL2, QH3, TJ2, TJ6, TS3, WF8 이었다.

생물에게 영향을 미치는 수용성 유해물질이 잠재하는 황해연안 주요 정점들은 다음과 같다. 황해(한국)의 CS2는 한국 충청남도에서 남북으로 긴 천수만의 내측 정점으로 인근에 농업지가 있으며 2.2 TU로 측정되었다. LS1과 LS2는 산업단지 인근 시화호 내, 외측에 위치한 정점이고 각각 1.4, 1.2 TU로 내측에서 더 높게 측정되었다. 이는 1994년에 방조제가 건설되면서 시화호가 인접한 경기만과 완전히 분리되었고, 주변의 도심과 산업단지로부터 하수와 산업 폐수가 유입되는 지역이기에 나타난 결과로 판단된다(Khim et al., 1999). SD는 신두리해안사구로 1.5 TU로 측정되었다. 황해(중국)의 QD5는 방조제 내측의 해변으로 1.05 TU, QD7은 산업단지가 근처에 위치한 양식 정점으로 1.2 TU, LY2는 염도가 해수에 가까운 연안 지역이자 나지로 1.2 TU로 측정되었다. 보하이해에서 유해 영향을 보인 정점은 대부분 보하이해의 북쪽 또는 서쪽으로 반폐쇄적인 보하이해의 내측에 위치하고 있다. BZ1은 농업지에 위치하고 있고 1.5 TU로, BZ3는 나지이지만 주위에

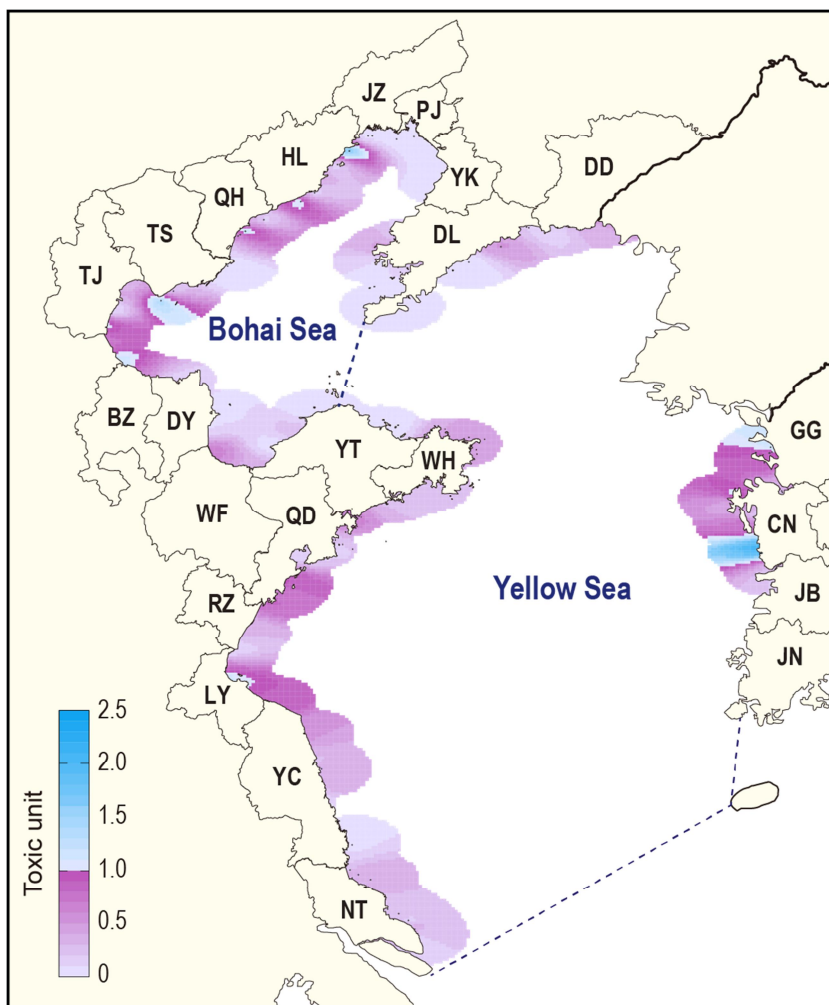


Figure 3.1.

Bioluminescence inhibition by *Vibrio fischeri* for aqueous extracts of sediments in the Yellow Sea. Lower than 1 toxic unit (TU) is non-toxic, higher than 1 TU is marginally toxic, higher than 10 TU is moderately toxic, and higher than 100 TU is highly toxic, but moderately toxic and highly toxic sample for aqueous extracts were not in this study. Details of toxic unit approach refer in Chapter 2.

배가 많이 정박하고 있던 특징이 있고 1.4 TU로 측정되었다. HL2는 보하이해의 북쪽에 위치한 방조제 내측 정점으로 1.3 TU로 측정되었다. QH3는 HL2 인근의 보하이해 내측에 위치한 정점으로 2.5 TU로 측정되었다. TJ2과 TJ6은 BZ와 유사한 보하이해의 내측에 위치하고, TJ2는 댐 바깥쪽의 나지로 1.06 TU로, TJ6은 제방 근처에 위치한 산업단지 정점으로 1.2 TU로 측정되었다. TS3은 1.5 TU로 보하이해 내측에 위치한 QH와 TJ 사이에 위치한 정점이며 현장에 조개가 많은 것으로 보아 영양염 등이 많을 것으로 예상된다. WF8은 연안지역으로 현장 채취 당시 공사가 진행 중이었고 1.01 TU로 측정되었다.

수용성추출액에 의한 발광저해도를 지역별, 염분별, 토지이용 유형별로 비교 분석하였다(Figure 3.2.). 모든 분류에서 발광저해도 간 통계적으로 유의한 차이를 보이지 않았지만, 지역별 평균 발광저해도는 황해(한국), 황해(중국), 보하이해 순으로 높게 나타났으며(각각, 0.65, 0.34, 0.34 TU), 염분별로는 해수, 기수, 담수 정점 순으로 높게 나타났다(각각, 0.44, 0.39, 0.29 TU). 토지이용 유형별로는 평균 발광저해도가 해변, 염전, 나지, 양식, 산업, 도시, 농업 순으로 높게 측정되었다(각각, 0.47, 0.47, 0.45, 0.44, 0.33, 0.32, 0.31 TU).

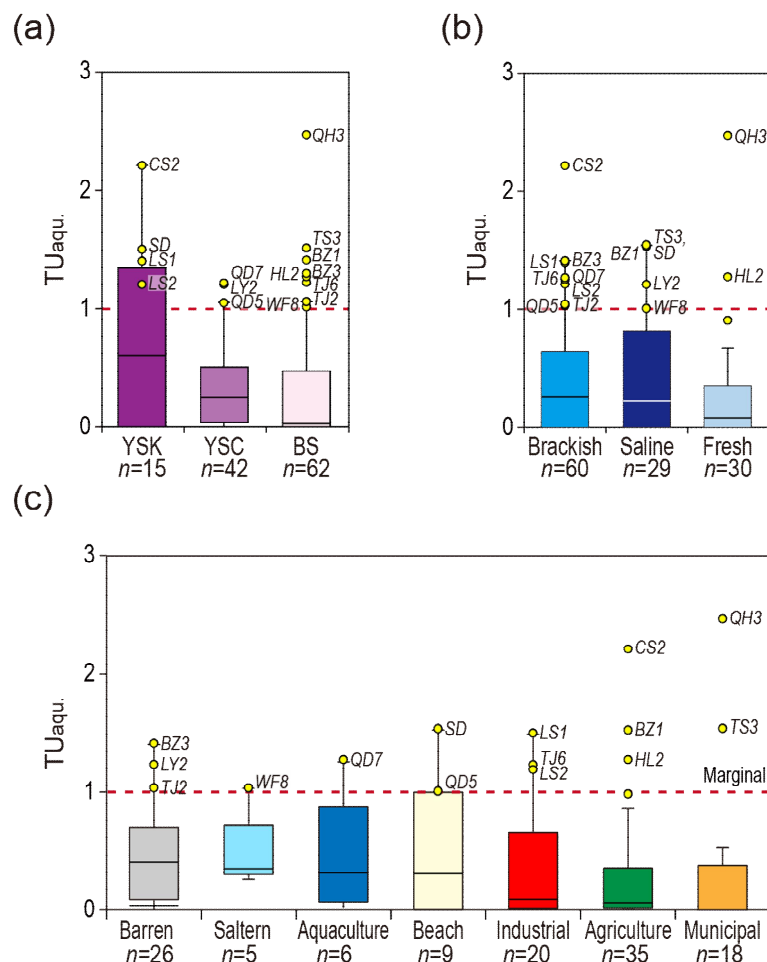


Figure 3.2.

Bioluminescence inhibition by *Vibrio fischeri* for aqueous extracts of sediments in the Yellow Sea by sea areas (a), salinity (b), and land use types (c). Panels: (a) Yellow Sea (KOR), (YSK) ($n = 20$); Yellow Sea (CHN) (YSC) ($n = 42$); Bohai Sea (CHN) (BS) ($n = 63$) and (b) fresh water ($n = 31$), brackish water ($n = 64$), sea water (saline) ($n = 31$) and (c) agriculture ($n = 38$), aquaculture ($n = 6$), barren ($n = 26$), beach ($n = 9$), industrial ($n = 22$), municipal ($n = 20$), saltern ($n = 5$). Details of toxic unit approach refer in Chapter 2.

3.1.2. 퇴적물 유기추출액

퇴적물 유기추출액에 대한 발광저해도는 0–1600 TU (평균 56)로 측정되었다(Figure 3.3.) (Table 3.1.). Bombardier and Bermingham (1999) 기준에 따라, 시료 중 90.0%가 “non-toxic”으로, 7.5%가 “marginally toxic”으로 그리고 1.7%가 “moderately toxic”에 속했으며, “highly toxic”으로 분류된 시료는 없었다. “marginally toxic” 기준에 해당하는 정점은 황해(한국)의 CS1, GG2, LS4, SG2, 황해(중국)의 NT1, YC6, WH1, DD2와 보하이해의 HL4와 DL4이었으며, “moderately toxic” 기준에 해당하는 정점은 황해(중국)의 NT10, YC2이었다.

황해(한국)에서 유해 기준에 포함된 정점들은 모두 “marginally toxic”에 해당하였다. 발광저해도는 CS1, GG2, LS4, SG2 순으로 높게 측정되었다(840, 360, 210, 170 TU). 그 중 산업단지인 시화호 LS4를 제외한 나머지 정점인 천수만 내측 CS1, 금강 외측 GG2, 삼교 외측 SG2는 모두 농업지로 이용되었다. 황해(중국)의 NT10, YC2는 난통과 옌청시의 산업단지로 가장 높은 발광저해도를 보였다(1600, 1100 TU). 옌청은 지리적 위치의 장점으로 수십 년간 큰 양식 구역으로 이용되어온 지역 경제에 중요한 서포트를 해왔다. 이 지역에서는 퇴적물과 수층 내 항생물질에 의한 오염이 보고된 바가 있다(Wei et al., 2011; Guo et al., 2016b). 난통은 산업활동으로 발생한 물질의 유입이 많아 PAHs의 축적이 많은 지역으로 알려져 있다. NT1, YC6, WH1과 DD2는 난통의 산업단지, 옌청의 산업단지, 웨이하이시의 양식, 단둥시의 도시지역으로 각각 240, 230, 160, 150 TU로 측정되었다. 보하이해의 HL4, DL4는 후루다오의 산업단지, 다롄시의 해변으로 190, 100 TU로 측정되었다.

유기추출액에 의한 발광저해를 지역별, 염분별, 토지이용 유형별로 나누어 비교 분석하였다(Figure 3.4.). 그 결과 지역별 평균 발광저해도는

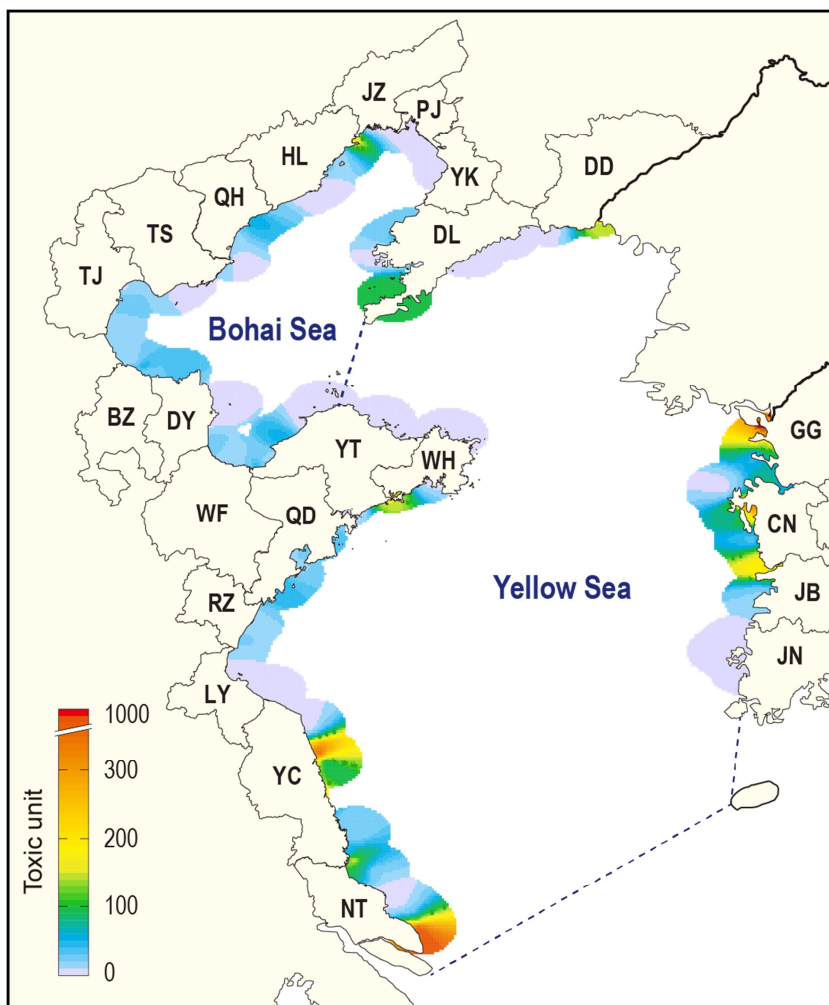


Figure 3.3.

Bioluminescence inhibition by *Vibrio fischeri* for organic extracts of sediments in the Yellow Sea. Lower than 100 toxic unit (TU) is non-toxic, higher than 100 TU is marginally toxic, and higher than 1000 TU is moderately toxic, and higher than 10000 TU is highly toxic, but highly toxic sample for organic extracts of sediments is not in this study. Details of toxic unit approach refer in Chapter 2.

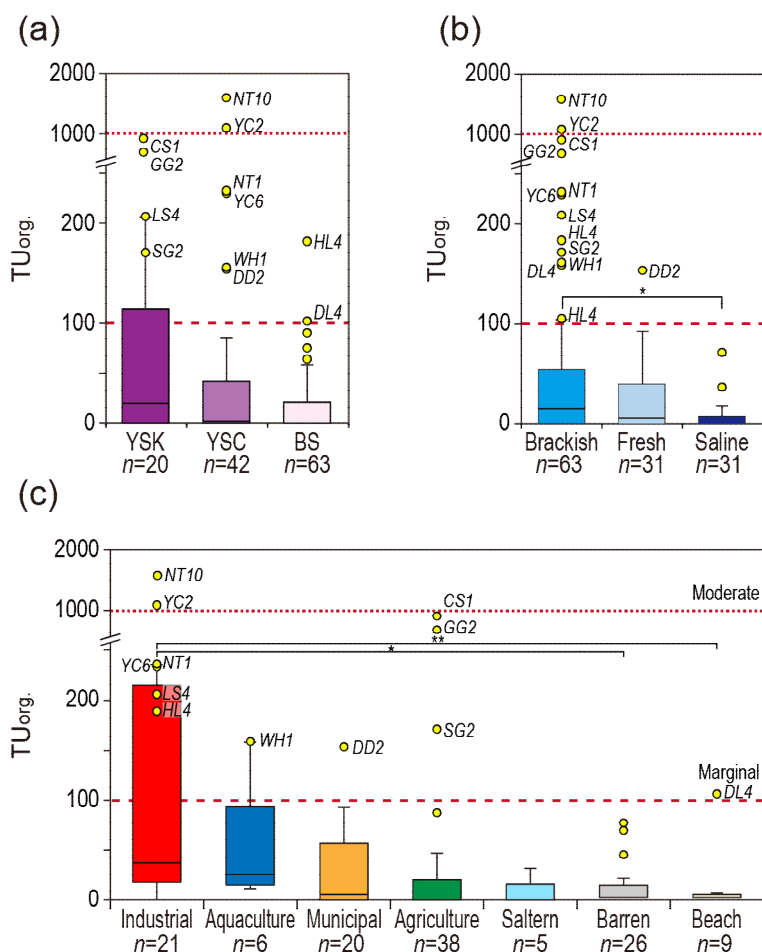


Figure 3.4.

Bioluminescence inhibition by *Vibrio fischeri* for organic extracts of sediments in the Yellow Sea by (a) sea areas, (b) salinity, and (c) land use types. Panels: (a) Yellow Sea (KOR) ($n = 20$), Yellow Sea (CHN) ($n = 42$), Bohai Sea (CHN) ($n = 63$) and (b) fresh water ($n = 31$), brackish water ($n = 63$), saline ($n = 31$) and (c) agriculture ($n = 38$), aquaculture ($n = 6$), barren ($n = 26$), beach ($n = 9$), industrial ($n = 22$), municipal ($n = 20$), saltern ($n = 5$). Details of toxic unit approach refer in Chapter 2.

황해(중국), 황해(한국), 보하이해 순으로 높게 측정되었으나(95, 90, 18 TU), 통계적으로 유의한 차이를 보이지 않았다($p>0.05$). 염분별로는 기수, 담수, 해수 정점 순으로 평균 발광저해도가 높게 나타났으며(95, 23, 9.0 TU), 기수와 담수 정점은 모든 정점의 발광저해도가 독성을 보이는 기준인 100 TU보다 낮게 측정된 해수 정점과 통계적으로 유의한 차이를 보였다($p<0.05$). 토지이용 유형별로는 발광저해 평균값이 산업단지, 양식장, 농업지, 도시, 해변, 나지, 염전 순으로 높게 측정되었다(각각, 190, 51, 44, 28, 14, 13, 6.5 TU). 산업단지의 발광저해도는 해변 및 나지 정점의 발광저해와 통계적으로 유의한 차이를 보였다($p<0.001$; $p<0.05$).

퇴적물 수용성추출액과 유기추출액의 발광저해도가 모두 유해 기준에 속한 정점은 없었다. 발광저해도가 유기추출액보다 수용성추출액에서 낮게 나타난 결과는 대부분의 유해물질이 유기상으로 존재하고, 수용성으로 존재하는 유해물질은 표층퇴적물에서 물로 용해되어 퇴적물 내에 잔존하는 농도가 낮기 때문으로 사료된다 (Ocampo-Duque et al., 2006). 이 결과는 선행연구들에서와같이 해양미생물 *V. fischeri* 검정법이 수용성추출액보다 유기추출액에 있어 더 높은 민감도를 보임을 시사할 수 있다(Demuth et al., 1993, Grant and Briggs 2002, Ocampo-Duque et al., 2006).

Table 3.1. Summary of toxic unit for aqueous and organic extracts of sediments in the Yellow Sea.

	Toxic unit							
	Aqueous extracts				Organic extracts			
	Min.–Max.	Median	Mean	<i>n</i>	Min.–Max.	Median	Mean	<i>n</i>
Sea area								
Yellow Sea (KOR)	0–2.2	0.35	0.65	15	0–840	12	90	20
Yellow Sea (CHN)	0–1.2	0.26	0.34	42	0–1600	3.6	95	42
Bohai Sea (CHN)	0–2.5	0.04	0.34	62	0–180	0	18	63
Salinity range								
Fresh water (<5 psu)	0–2.5	0	0.29	30	0–150	0.07	23	31
Brackish water (5–30 psu)	0–2.2	0.26	0.39	60	0–1600	15	95	64
Sea water (>30 psu)	0–1.5	0	0.44	29	0–77	0.23	9.0	31
Land use type								
Agriculture	0–2.2	0.06	0.33	35	0–840	0	44	38
Aquaculture	0–1.2	0.31	0.45	6	11–160	26	51	6
Barren	0–1.4	0.41	0.45	26	0–77	0	13	26
Beach	0–1.5	0.31	0.47	9	0–100	0	14	9
Industrial	0–1.4	0.06	0.32	20	0–1600	37	190	22
Municipal	0–2.5	0.04	0.33	18	0–150	5.3	24	20
Saltern	0–1.0	0.34	0.47	5	0–32	0	6.5	5
All sites	0–2.5	0	0.38	119	0–1600	0.18	56	130

3.2. 퇴적물 생태 위해도 평가

환경연안 퇴적물의 생태 위해도를 평가하고자 잔류성유해물질(중금속, 수용성 중금속, 유기화합물)의 농도, 발광저해도와 환경변수 간의 관계를 파악하였다. 관계 비교 분석 전에 퇴적물의 수용성추출액 내 중금속의 농도를 분석하고자 지역 구성 및 퇴적물 내 중금속 농도를 고려하여 총 125 정점 중 50 정점을 선정하였다(Table 3.2).

먼저, 중금속, 수용성 중금속 및 유기화합물의 농도, 발광저해도와 환경변수 간의 전반적인 상관성 확인하기 위해 주성분 분석을 진행하였다(Figure 3.5). 수용성추출액 TU ($TU_{aqu.}$)와 유기추출액 TU ($TU_{org.}$)는 다른 사분면에 위치하였다. $TU_{aqu.}$ 와 퇴적물 내 8종 중금속(카드뮴, 납, 구리, 아연, 크롬, 니켈, 비소, 수은)은 같은 사분면에 위치하였으나 설명력이 낮았다. $TU_{org.}$ 는 유기화합물(다환방향족탄화수소, 스티렌 올리고머, 알킬페놀)과 동일한 사분면에 위치하였고, 환경변수 중 총유기탄소, 총질소, 니질함량과도 같은 사분면에 위치하였다. 한편, 일부 수용성 중금속 또한 $TU_{org.}$ 와 같은 사분면에 위치하였다. 그러나 유기추출법을 이용한 발광저해도는 퇴적물 내 중금속, 황화수소 및 암모니아와 같은 무기 또는 휘발성 화합물로 인한 생물 영향이 고려되지 않는다. 따라서 수용성 중금속의 농도와 유기추출액 발광저해도 간 관계가 없음을 상관분석을 통해 확인하고($p>0.05$) (Brack et al., 1999), 변수와 $TU_{org.}$ 간 관계 분석에 있어 수용성 중금속은 제외하였다(Table 3.3.). 본 결과를 토대로 1) 중금속, $TU_{aqu.}$, 환경변수; 2) 수용성 중금속, $TU_{aqu.}$, 환경변수; 3) 유기화합물, $TU_{org.}$, 환경변수, 세 가지 그룹에 대한 상관분석을 수행한 후, 종합 해석을 위한 주성분 분석을 수행하였다.

Table 3.2. Concentrations of heavy metals in aqueous extracts of sediments collected from fresh water (F) ($n = 18$), brackish water (B) ($n = 22$), and sea water (S) ($n = 10$) areas in the Yellow Sea. Details of geographical setting for sampling sites refer in Figure. 2.1.

Sampling site			Sal.*	Concentration							
				Cd (μg L ⁻¹)	Pb (μg L ⁻¹)	Cu (μg L ⁻¹)	Zn (μg L ⁻¹)	Cr (μg L ⁻¹)	Ni (μg L ⁻¹)	As (μg L ⁻¹)	Hg (ng L ⁻¹)
Yellow Sea (KOR)											
Lake Shihwa	LS1	B		0.09	0.04	32	6.2	0.44	19	6.7	1.3
Sapgyo	SG1	F		0.75	0.09	6.3	8.6	0.56	1.8	1.8	1.3
	SG2	B		0.03	0.06	1.4	2.0	0.30	2.4	4.5	1.1
Sinduri	SD	S		0.10	0.04	7.2	1.3	0.19	0.94	2.6	2.3
Anmyeon	AM	S		0.06	0.05	6.7	1.5	0.15	1.4	2.5	2.2
Cheonsu	CS1	B		0.01	0.05	0.24	0.84	0.10	1.5	2.0	0.4
Geumgang	GG1	F		0.91	0.19	0.96	2.0	0.19	4.9	2.6	0.7
	GG2	B		0.65	0.08	5.6	5.0	0.21	2.5	3.4	1.8
Yellow Sea (CHN)											
Dandong	DD1	F		0.84	0.46	15	15	0.75	5.2	7.5	4.7
	DD2	F		0.10	0.08	5.2	8.7	0.21	3.1	4.4	1.1
Dalian	DL3	S		0.05	0.22	3.9	2.0	0.26	2.2	3.6	0.77
	DL5	S		0.08	0.21	6.3	1.8	0.30	2.3	4.4	0.44
Yantai	YT6	B		0.27	0.16	32	2.8	0.23	3.1	5.8	0.77
Qingdao	QD1	B		0.02	0.15	18	3.9	1.06	9.9	5.2	0.25
	QD2	F		0.03	0.10	0.17	2.2	0.51	5.8	2.3	0.60
	QD4	B		0.11	0.09	4.9	1.3	1.2	2.0	2.0	0.67
	QD5	B		0.12	0.05	6.4	2.1	0.37	2.4	1.7	1.4

Table 3.2. (Continued).

Sampling site		Sal.*	Concentration							
			Cd (μg L ⁻¹)	Pb (μg L ⁻¹)	Cu (μg L ⁻¹)	Zn (μg L ⁻¹)	Cr (μg L ⁻¹)	Ni (μg L ⁻¹)	As (μg L ⁻¹)	Hg (ng L ⁻¹)
Yellow Sea (CHN)										
Qingdao	QD7	B	0.06	0.13	9.7	1.7	0.24	5.7	5.2	0.30
Rizhao	RZ2	B	0.05	0.32	6.2	1.5	0.20	2.6	4.0	0.19
Lianyungang	LY1	S	0.03	0.15	3.1	1.5	0.12	3.1	4.1	0.43
	LY3	S	0.01	0.10	0.30	1.8	0.18	3.9	4.1	1.0
Yancheng	YC8	B	0.06	0.05	5.0	1.7	0.14	2.1	5.0	0.76
Nantong	NT1	B	0.04	0.07	2.2	1.9	0.01	3.3	4.8	0.31
	NT10	B	0.03	0.13	4.0	12	0.08	5.3	3.0	0.62
Bohai Sea (CHN)										
Dalian	DL4	B	0.25	0.09	25	3.3	0.41	4.8	2.5	0.53
	DL6	S	0.15	0.49	6.5	2.4	0.80	4.1	1.4	0.28
Yingkou	YK3	S	0.24	0.09	7.4	5.9	0.20	3.0	4.2	2.7
Panjin	PJ1	F	0.18	0.16	1.1	3.2	0.53	7.0	18	3.1
	PJ2	F	0.03	0.55	1.9	6.9	0.92	7.2	5.7	1.1
Huludao	HL3	F	0.43	0.06	6.3	5.4	0.15	8.1	6.1	2.8
Qinhuangdao	QH1	B	0.51	0.10	3.8	6.2	0.27	2.9	2.6	0.57
	QH2	B	0.09	0.04	4.0	1.7	0.20	0.5	1.6	1.3
	QH4	F	0.05	0.25	1.8	20	0.06	9.6	0.42	210
	QH5	F	0.30	0.18	8.6	8.7	0.09	2.4	1.1	0.83
	QH6	F	0.17	0.12	1.7	2.9	0.17	7.4	9.1	1.8

Table 3.2. (Continued).

Sampling site		Sal.*		Concentration						
				Cd (μg L ⁻¹)	Pb (μg L ⁻¹)	Cu (μg L ⁻¹)	Zn (μg L ⁻¹)	Cr (μg L ⁻¹)	Ni (μg L ⁻¹)	As (μg L ⁻¹)
Bohai Sea (CHN)										
Tangshan	TS6	F	11	0.16	29	5.2	0.50	4.9	4.1	2.3
	TS7	F	0.14	0.67	4.2	32	0.24	11	0.75	0.83
Tianjin	TJ1	B	0.07	0.15	2.0	4.4	0.24	7.5	2.1	1.9
	TJ4	B	0.05	0.31	2.7	2.3	0.55	2.2	2.9	0.06
	TJ7	B	0.07	0.22	2.1	1.9	0.48	3.0	3.6	0.69
Binzhou	BZ1	S	0.10	0.09	4.3	4.0	0.39	3.8	2.91	0.22
	BZ2	S	0.06	0.13	0.60	2.7	0.09	5.8	2.03	0.80
	BZ3	B	0.03	0.07	15	1.5	0.31	6.3	5.1	0.96
	BZ5	F	0.43	0.11	5.8	1.2	0.21	1.7	0.92	0.67
	BZ6	F	0.53	0.28	2.6	3.8	0.57	1.8	1.6	1.1
Dongying	DY2	F	0.11	0.05	1.5	7.2	0.12	0.80	1.20	8.6
	DY3	F	0.19	0.27	3.6	2.1	0.29	2.7	2.6	0.91
	DY4	F	0.24	0.24	4.8	5.8	6.5	11	4.0	1.5
Yantai	YT2	B	0.29	2.9	91	4.5	0.8	7.3	6.5	2.5
	YT4	B	0.11	0.05	7.2	4.9	1.8	1.3	1.7	3.9

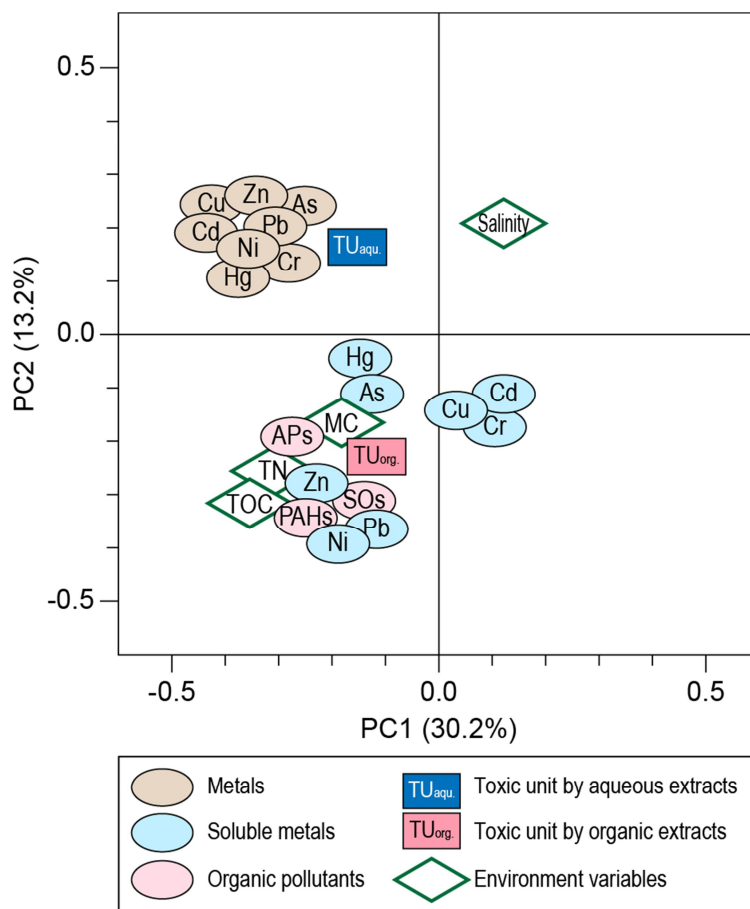


Figure 3.5.

Principal component analysis (PCA) ordination among eight heavy metals (Cd, Pb, Cu, Zn, Cr, Ni, As, and Hg) in sediment, eight of soluble heavy metals in aqueous extracts, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), styrene oligomers (SOs), alkylphenols (APs), bioluminescence inhibition for aqueous extracts of sediments (TU_{aqu.}), and four environmental variables (salinity, total organic carbon, TOC; total nitrogen, TN; mud contents, MC).

Table 3.3. Spearman correlation analysis between concentrations of heavy metals in aqueous extracts and toxic unit for organic extracts (TU_{org}).

		Concentrations							
		Cd ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Pb ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Cu ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Zn ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Cr ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Ni ($\mu\text{g L}^{-1}$)	As ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Hg (ng L ⁻¹)
TU _{org}	<i>r</i>	-0.30	-0.11	-0.27	0.21	-0.25	0.21	0.24	-0.10
	<i>p</i> value	-0.12	0.59	0.17	0.28	0.21	0.28	0.23	0.62

3.2.1. 유해물질과 생물 영향의 관계

퇴적물 내 중금속, 수용성추출액 발광저해도와 환경변수 간의 상관분석을 수행하였다. 그 결과, $TU_{aqu.}$ 는 퇴적물 내 8종의 중금속 농도와 유의한 상관관계를 보이지 않았다($p>0.05$) (Figure 3.6.). 중금속의 농도가 주의기준(Threshold effect level, TEL) 이하임에도 불구하고 상대적으로 높은 발광저해도를 보인 것은 8종 중금속 이외의 수용성 물질 또는 다양한 환경변수가 해양미생물에 영향을 미친 결과로 사료된다. 또한, 중금속의 농도가 부정적인 생태 영향이 발현될 개연성이 매우 높은 농도 기준인 관리기준(Probable effect levels, PEL) 이상임에도 불구하고 상대적으로 낮은 독성을 보인 정점들이 있었다. 이는 퇴적물 내 중금속의 상당수가 불용성 분획으로 존재하고/하거나 강하게 흡착된 상태로 남아있기 때문으로 판단된다. 그로 인해 중금속의 생체 이용률이 낮아 생물에게 미치는 영향이 미미하여 나타난 결과로 사료된다(Ocampo-Duque et al., 2006).

퇴적물 내 중금속, $TU_{aqu.}$ 와 환경변수의 주성분 분석 결과 중금속 중 크롬을 제외한 나머지 중금속은 모두 같은 제1 사분면에 나타났다(Figure 3.7.). $TU_{aqu.}$ 역시 제1 사분면에 나타났으나 벡터의 계수가 0.047로 영향력이 낮게 나타났다. 이는 $TU_{aqu.}$ 가 최대 2.5 TU로 가장 낮은 유해 기준인 “marginally toxic”의 1 TU를 넘으나 그 다음 기준인 “moderately toxic”의 10 TU에 못 미치는 수준으로 낮게 측정되었기 때문이다. 그로 인해 $TU_{aqu.}$ 는 경향 없이 나타났고, 이는 다양한 변수의 영향에 의한 결과로 판단된다.

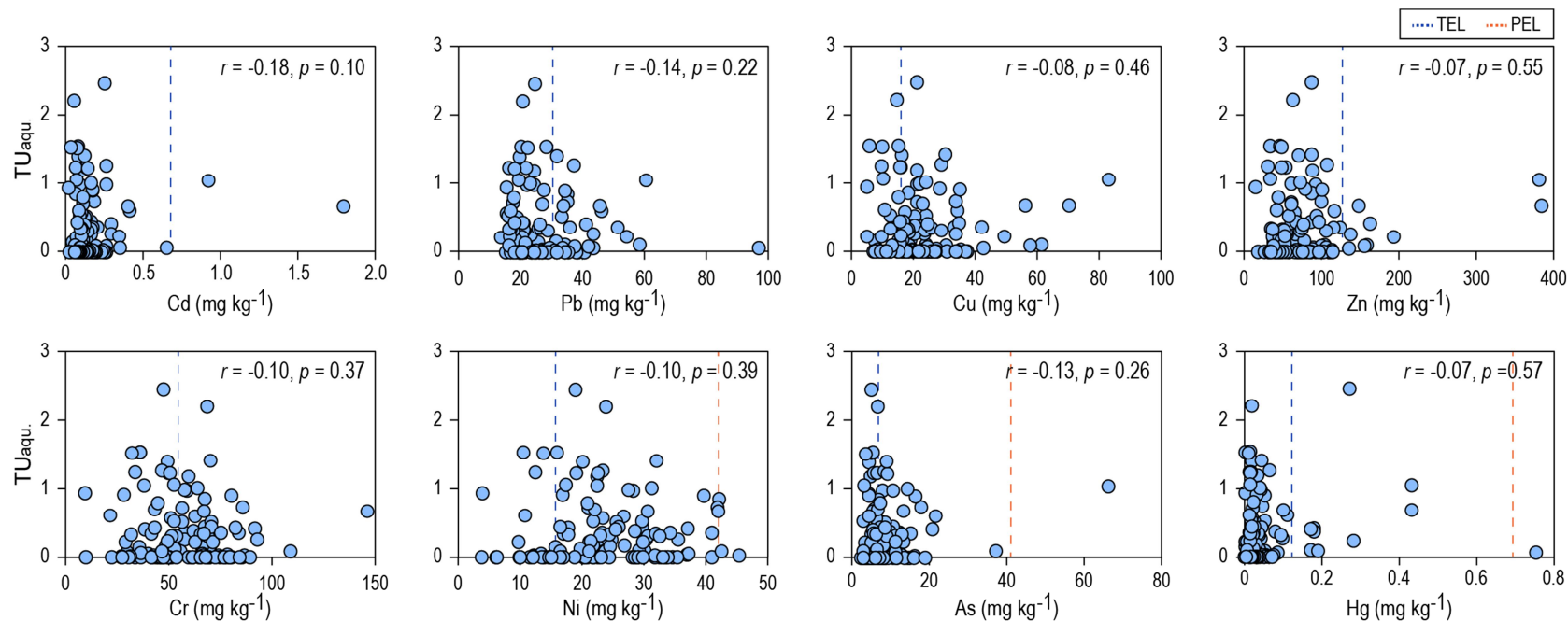


Figure 3.6.

Spearman correlation analysis between concentrations (mg kg^{-1}) of eight metals (Cd, Pb, Cu, Zn, Cr, Ni, As, and Hg) and toxic unit. The toxic unit was determined by bioluminescence inhibition after exposure in aqueous extracts of sediments. Details of toxic unit approach refer in Chapter 2.

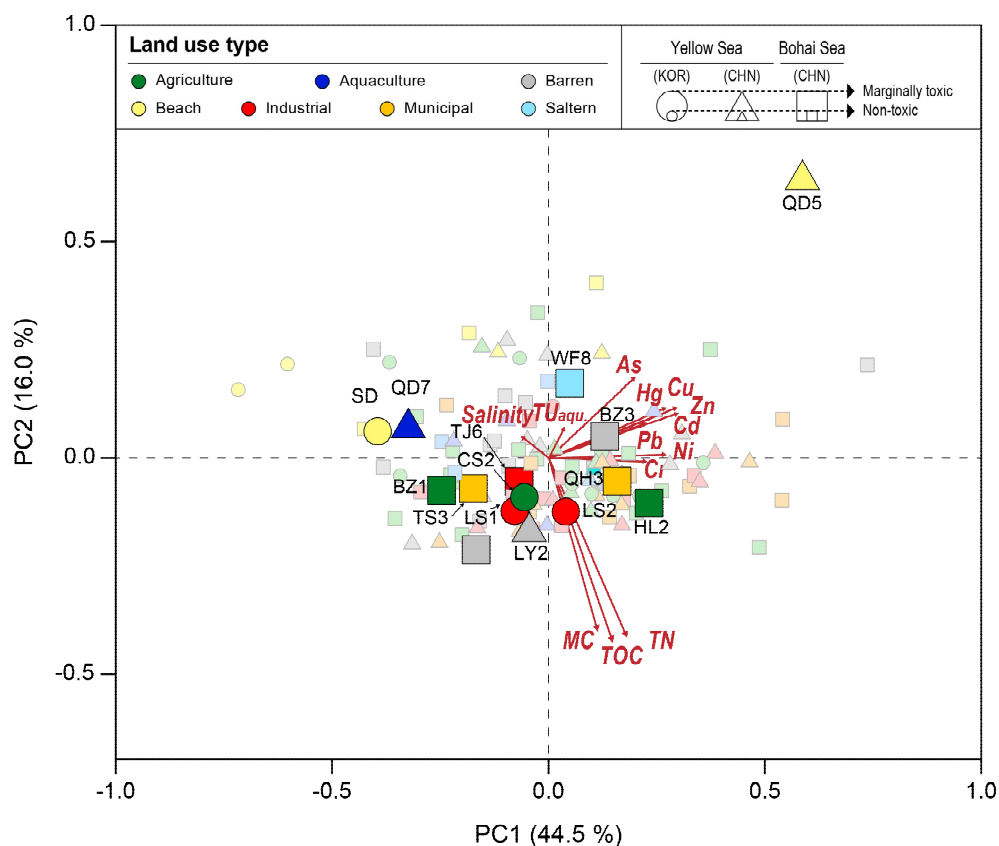


Figure 3.7.

Principal component analysis (PCA) ordination among eight heavy metals (Cd, Pb, Cu, Zn, Cr, Ni, As, and Hg), bioluminescence inhibition for aqueous extracts of sediments ($TU_{aqu.}$), and four environmental variables (salinity, total organic carbon, TOC; total nitrogen, TN; mud contents, MC). Details of toxic unit approach refer in Chapter 2.

수용성추출액 내 중금속의 농도를 측정한 50 정점에 한해 수용성 중금속과 수용성추출액 발광저해도 간 상관분석을 수행하였다. 그 결과 $TU_{aqu.}$ 는 8종의 수용성 중금속 농도와 모두 유의한 상관관계를 보이지 않았다($p>0.05$) (Figure 3.8.). 이는 수용성추출액 내 중금속이 생물에게 영향을 미치기에 미비한 수준으로 존재하여, 해양미생물이 중금속보다 다른 변수들의 다양한 영향을 받아 나타난 결과로 사료된다. 선행연구를 리뷰한 결과 해양미생물 *V. fischeri*의 중금속 EC50은 본 연구의 농도보다 높은 값이었다. 이는 본 연구 정점의 퇴적물 내 물에 용해되는 수용성 중금속이 해양미생물에 영향을 미치기에 미비한 수준이라는 것을 뒷받침한다(Table 3.4.). 한편, 본 50 정점의 발광저해는 환경변수 중 염분과 유의한 양의 상관관계를 보였다($r=0.31, p<0.05$). 퇴적물 내 수용성 중금속, $TU_{aqu.}$ 와 환경변수 자료로 주성분 분석을 수행하였다(Figure 3.9.). $TU_{aqu.}$ 는 수용성 중금속과 다른 사분면에 위치하였고, 모든 변수와도 관계가 뚜렷하게 나타나지 않았다.

각 원소의 값으로 중금속의 오염도를 계산하는 중금속 오염지수와 발광저해 간의 관계를 상관분석으로 확인하였다(Figure 3.10.). 그 결과, RI, TRI, ΣHQ_{metals} 모두 $TU_{aqu.}$ 와 통계적으로 유의한 상관관계를 보이지 않았다($p>0.05$). 결론적으로, 황해연안 퇴적물 내 중금속 오염지수인 RI, TRI, ΣHQ_{metals} 는 발광저해도의 경향과 일치하지 않았다. 이를 통해 퇴적물 내 수용성 중금속의 농도가 낮다면, 본 지수들만으로는 퇴적물 내 수용성물질이 해양미생물에 미칠 수 있는 잠재 영향을 파악하는 데 한계가 있는 것으로 사료된다.

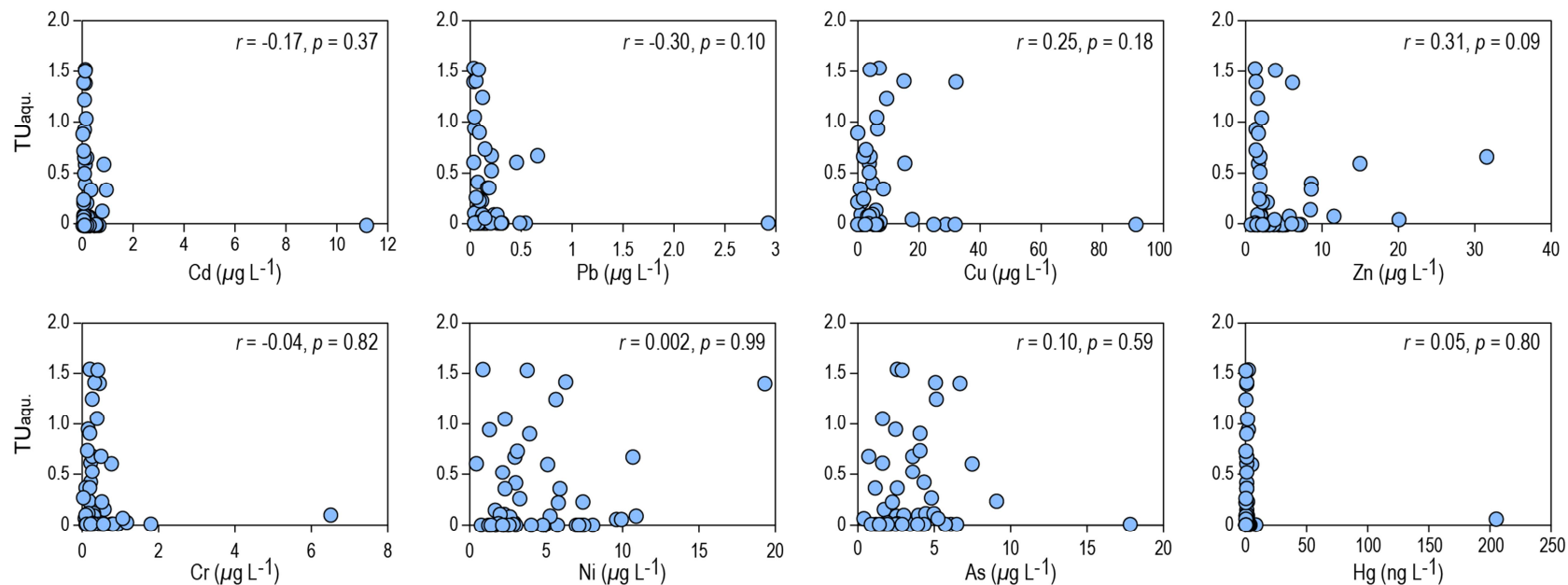


Figure 3.8.

Spearman correlation analysis between concentrations ($\mu\text{g L}^{-1}$, ng L^{-1}) of eight soluble metals (Cd, Pb, Cu, Zn, Cr, Ni, As, and Hg) and bioluminescence inhibition for aqueous extracts of sediments. Details of toxic unit approach refer in Chapter 2.

Table 3.4. Mini-review for EC50 values after 15 min exposure of *Vibrio fischeri* bacteria to single divalent metals according to the Microtox® protocol.

Metal	EC50
Cd ($\mu\text{g L}^{-1}$)	59300 ^a , 21900 ^b , 16800 ^c , 10900 ^d , 10120 ^e ,
Pb ($\mu\text{g L}^{-1}$)	427 ^a , 177 ^b , 130 ^e , 120 ^d
Cu ($\mu\text{g L}^{-1}$)	2840 ^f , 2470 ^a , 457 ^c , 350 ^d , 300 ^e , 170 ^b
Zn ($\mu\text{g L}^{-1}$)	2610 ^c , 1620 ^g , 1350 ^h , 1190 ^b , 860 ^d , 520 ^f
Cr ($\mu\text{g L}^{-1}$)	38200 ⁱ
Ni ($\mu\text{g L}^{-1}$)	17800 ⁱ
As ($\mu\text{g L}^{-1}$)	1000 ^j
Hg (ng L^{-1})	80 ⁱ

^a Mowat and Bundy 2002; ^b Newman and McCloskey 1996; ^c Codina et al., 2000; ^d Fulladosa et al., 2005; ^e Villaescusa et al., 1996; ^f Mansour et al., 2015; ^g Ince et al 1999; ^h Ghosh et al., 1996; ⁱ Petala et al., 2005; ^j Abdel-hamid et al., 2018

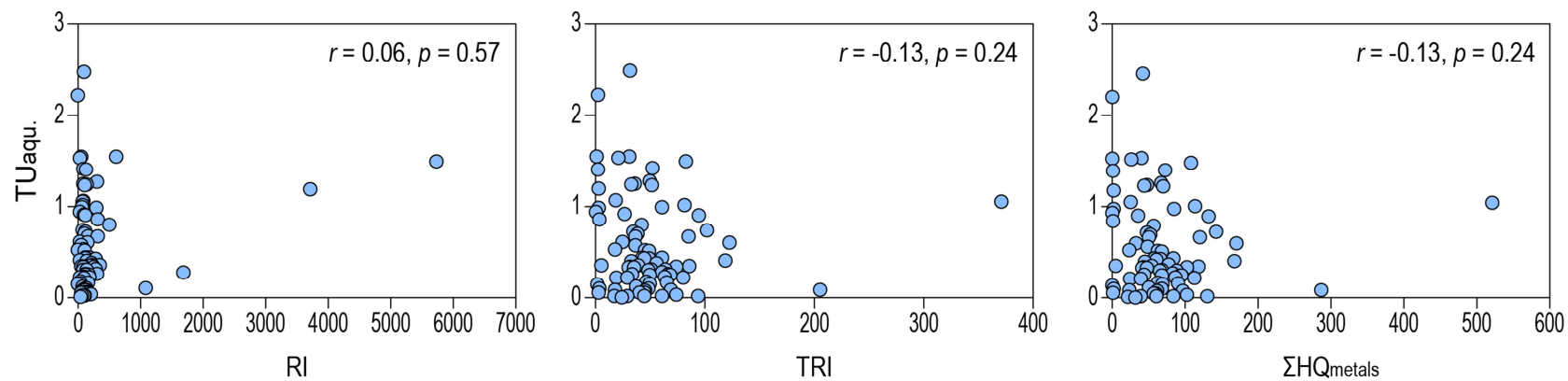


Figure 3.10.

Spearman correlation analysis between potential ecological risk index (RI), toxic risk index (TRI), ΣHQ_{metals} and bioluminescence inhibition for aqueous extracts of sediments. Details of toxic unit approach refer in Chapter 2.

퇴적물 내 유기화합물(다환방향족탄화수소, 스티렌올리고머, 알킬페놀), TU_{org}와 환경변수 간 상관관계를 확인하기 위하여 상관분석을 수행하였다. 그 결과 TU_{org}는 다환방향족탄화수소, 스티렌올리고머, 알킬페놀과 유의한 상관관계를 보였다($r=0.28$, $p<0.05$; $r=0.41$, $p<0.01$; $r=0.28$, $p<0.05$) (Figure 3.11.). 잠재적 원인 물질을 더 세부적으로 파악하기 위해서 퇴적물 내 16종 다환방향족탄화수소, 10종 스티렌올리고머, 6종 알킬페놀의 농도와 발광저해도의 관계를 확인하였다. TU_{org}는 16종 다환방향족탄화수소 중 fluoranthrene (Fl), pyrene (Py) (Figure 3.12.), 10종 스티렌올리고머 중 2,4-diphenyl-1-butene (SD3)와(Figure 3.13.), 6종 알킬페놀 중 octylphenol monoethoxylate (OP1EO), nonylphenol monoethoxylate (NP1EOs) 및 nonylphenol diethoxylate (NP2EOs)와 유의한 양의 상관관계를 보였다($p<0.05$) (Figure 3.14.).

발광저해도와 유의한 상관관계를 보인 다환방향족탄화수소, 스티렌올리고머와 알킬페놀 및 환경변수 자료를 이용하여 주성분 분석을 수행하였다(Figure 3.15.). 주성분 요소 PC1은 변수의 43.1%, PC2는 18.3%를 설명하였다. 유기추출액 발광저해도는 다환방향족탄화수소, 스티렌올리고머, 알킬페놀의 농도와 니질, 총유기탄소와 총질소의 함량이 상대적으로 높은 정점에서 높은 경향을 보였다. 하지만 CS1, DL4, LS4는 각각 다환방향족탄화수소: 10.25, 36.09, 8.91 ng g⁻¹ dw 및 알킬페놀: 2.98, 7.00, 12.99 ng g⁻¹ dw로 잠정퇴적물권고기준(다환방향족탄화수소: 770 ng g⁻¹ dw, 알킬페놀: 1000 ng g⁻¹ dw)보다 낮았으나 유해 기준 “marginally toxic”에 해당하였다. 환경변수 총유기탄소는 각각 0.43, 0.06, 0.13 ng g⁻¹ dw 으로 전체 평균 0.97%보다 낮고, 총질소도 각각 0.04, 0.01, 0.02로 전체 평균 0.07%보다 낮으며, 니질함량은 각각 2.63, 2.14, 30.84%로 사질 함량이 높게 나타났다.

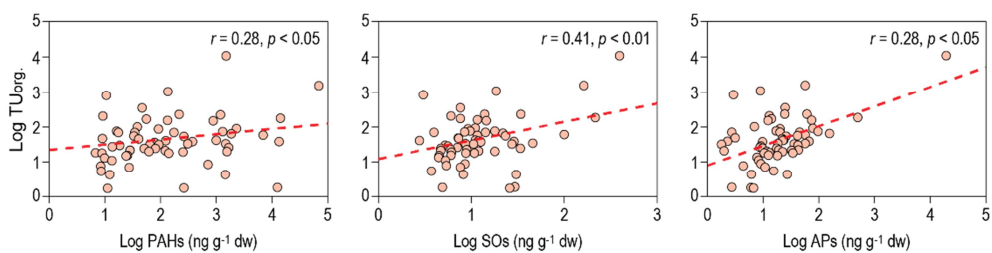


Figure 3.11.

Spearman correlation analysis between concentrations (ng g⁻¹) of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) styrene oligomers (SOs), alkylphenols (APs) and bioluminescence inhibition for organic extracts of sediments. Details of toxic unit approach refer in Chapter 2.

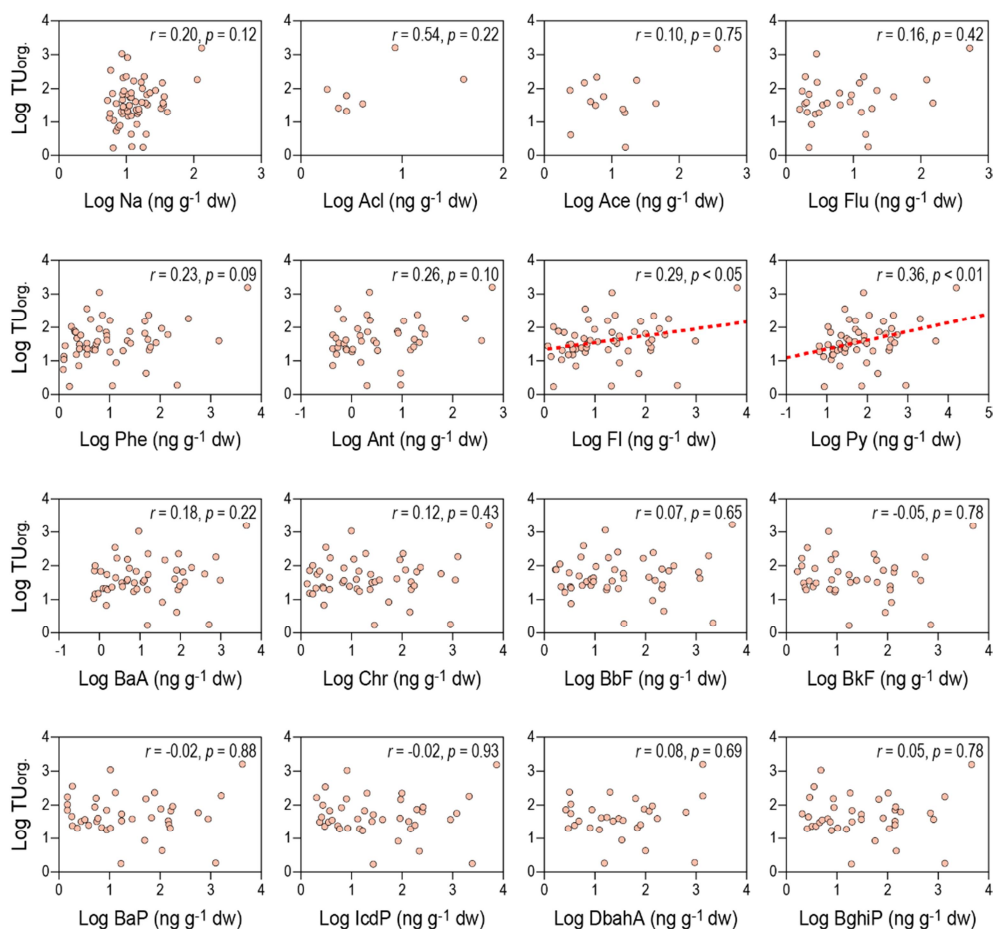


Figure 3.12.

Spearman correlation analysis between concentrations (ng g⁻¹) of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and bioluminescence inhibition for organic extracts of sediments. (Napthalene, Na; Acenaphthylene, Acl; Acenaphthene, Ace; Fluorene, Flu; Phenanthrene, Phe; Anthracene, Ant; Fluoranthrene, Fl; Pyrene, Py; Benzo[a]anthracene, BaA; Chrysene, Chr; Benzo[b]fluoranthene, BbF; Benzo[k]fluoranthene, BkF; Benzo[a]pyrene, BaP; Indeno[1,2,3-cd]pyrene, IcdP; Dibenzo[a,h]anthracene, DbahA; Benzo[g,h,i]perylene, BghiP). Details of toxic unit approach refer in Chapter 2.

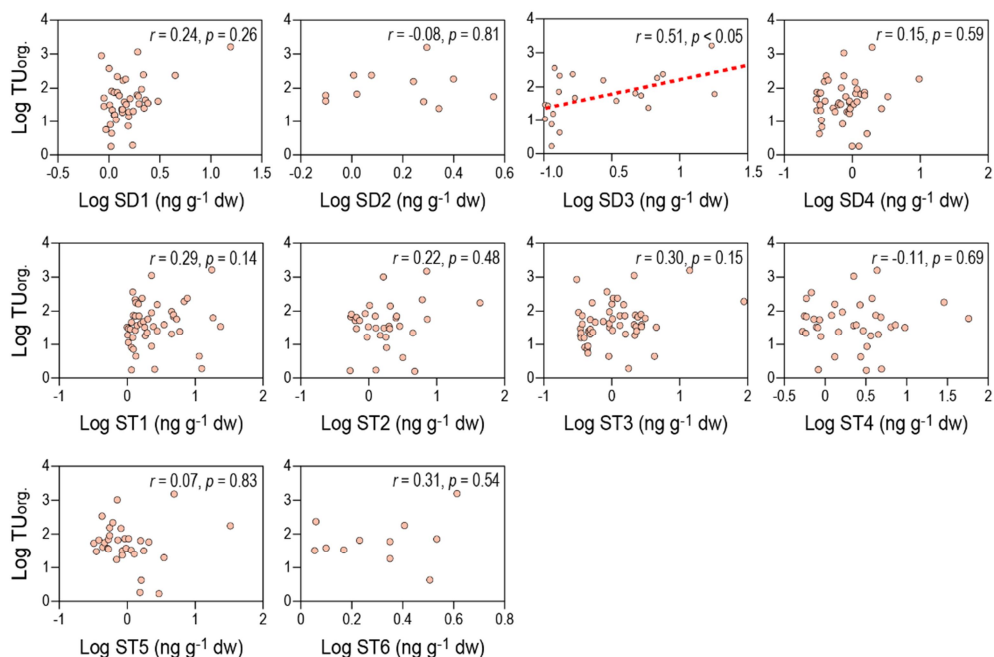


Figure 3.13.

Spearman correlation analysis between concentrations (ng g⁻¹) of 10 styrene oligomers (SOs) and bioluminescence inhibition for organic extracts of sediments. (1,3-diphenylpropane, SD1; cis-1,2-diphenylcyclobutane, SD2; 2,4-diphenyl-1-butene, SD3; trans-1,2-diphenylcyclobutane, SD4; 2,4,6-triphenyl-1-hexene, ST1; 1e-phenyl-4e-(1-phenylethyl)-tetralin, ST2; 1a-phenyl-4e-(1-phenylethyl)-tetralin, ST3; 1a-phenyl-4a-(1-phenylethyl)-tetralin, ST4; 1e-phenyl-4a-(1-phenylethyl)-tetralin, ST5; 1,3,5-triphenylcyclohexane (isomer mix), ST6). Details of toxic unit approach refer in Chapter 2.

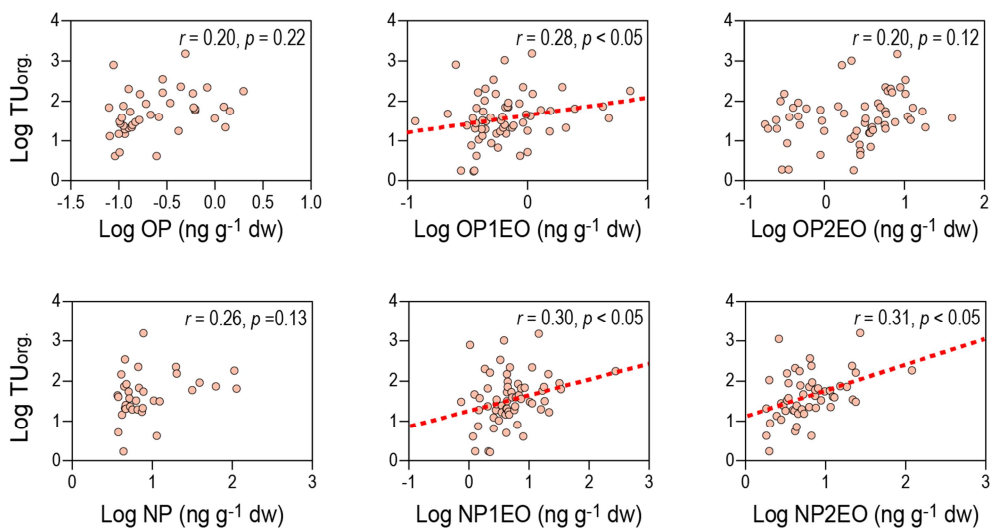


Figure 3.14.

Spearman correlation analysis between concentrations (ng g⁻¹) of 6 alkylphenols (APs) and bioluminescence inhibition for organic extracts of sediments. (Octylphenol, OP; Octylphenol monoethoxylate, OP1EO; Octylphenol diethoxylate, OP2EO; Nonylphenols, NP; Nonylphenol monoethoxylate, NP1EO; Nonylphenol diethoxylate, NP2EO). Details of toxic unit approach refer in Chapter 2.

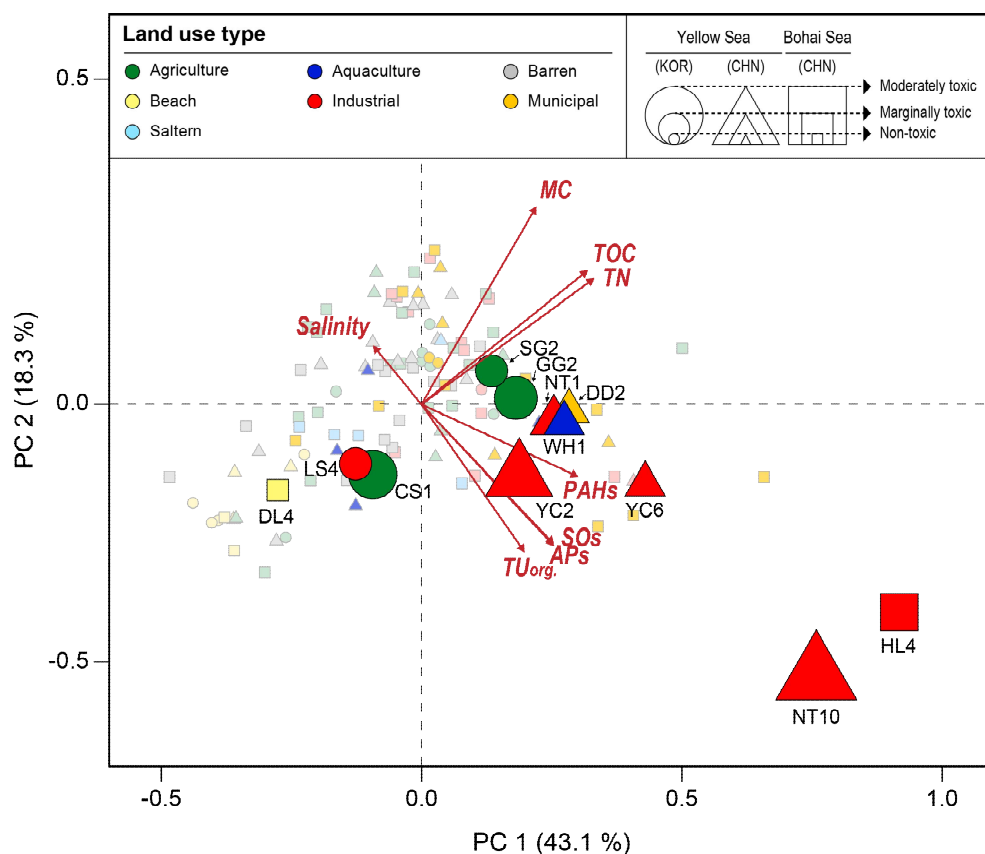


Figure 3.15.

Principal component analysis (PCA) ordination among polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), styrene oligomers (SOs), alkylphenols (APs), bioluminescence inhibition for organic extracts of sediments (TU_{org.}), and four environmental variables (salinity, total organic carbon, TOC; total nitrogen, TN; mud contents, MC).

3.2.2. 선행연구와의 비교

황해연안 퇴적물의 생태 위해도를 평가하고자 선행연구의 퇴적물 수용성추출액 및 유기추출액 발광저해도와 비교를 진행하였다(Figure 3.16.). 먼저, 퇴적물 수용성추출액 발광저해도의 경우, 본 연구의 2017년 시화호의 평균 발광저해도가 가장 높게 나타났으나, 모든 시화 정점이 “non toxic”으로 분류되었다. 본 연구의 모든 정점의 최대 발광저해도는 선행연구의 스페인의 Ebro 강에서보다 낮게 나타났다.

퇴적물 유기추출액 발광저해도의 경우, 본 연구의 2017년 시화호 LS1, LS2, LS4 정점의 발광저해도(22, 57, 210 TU)는 2006년에 채취한 시화호의 발광저해도(최소 330 TU, 최대 1100 TU)보다 낮게 측정되었다(Choi et al., 2010). 시화호 퇴적물 내 유기화합물이 해양 미생물에 미치는 부정적 영향이 2006년에 비해 2017년에 감소한 것으로 사료된다. 또한, 본 연구의 난통 NT1과 옌청 YC6 (235, 232 TU)은 2006년 마산만 퇴적물(최소 230 TU)과 “marginally toxic”으로 유사한 발광저해도를 보였다. 본 연구의 난통 NT10, 옌청 YC2의 유기추출액 발광저해도(1600, 1100 TU)는 마산만 최대 발광저해도(1430 TU)보다 다소 높거나 낮은 수준의 “moderately toxic”로 유사하게 나타났다. 울산만의 발광저해도(18–300 TU)의 최솟값은 보하이해의 친황다오 QH7과 웨이팡 WF5와 유사하고(각각, 18.0, 17.9 TU), 최댓값은 한국의 금강 외측 GG2와 유사하게 측정되었다(360 TU).

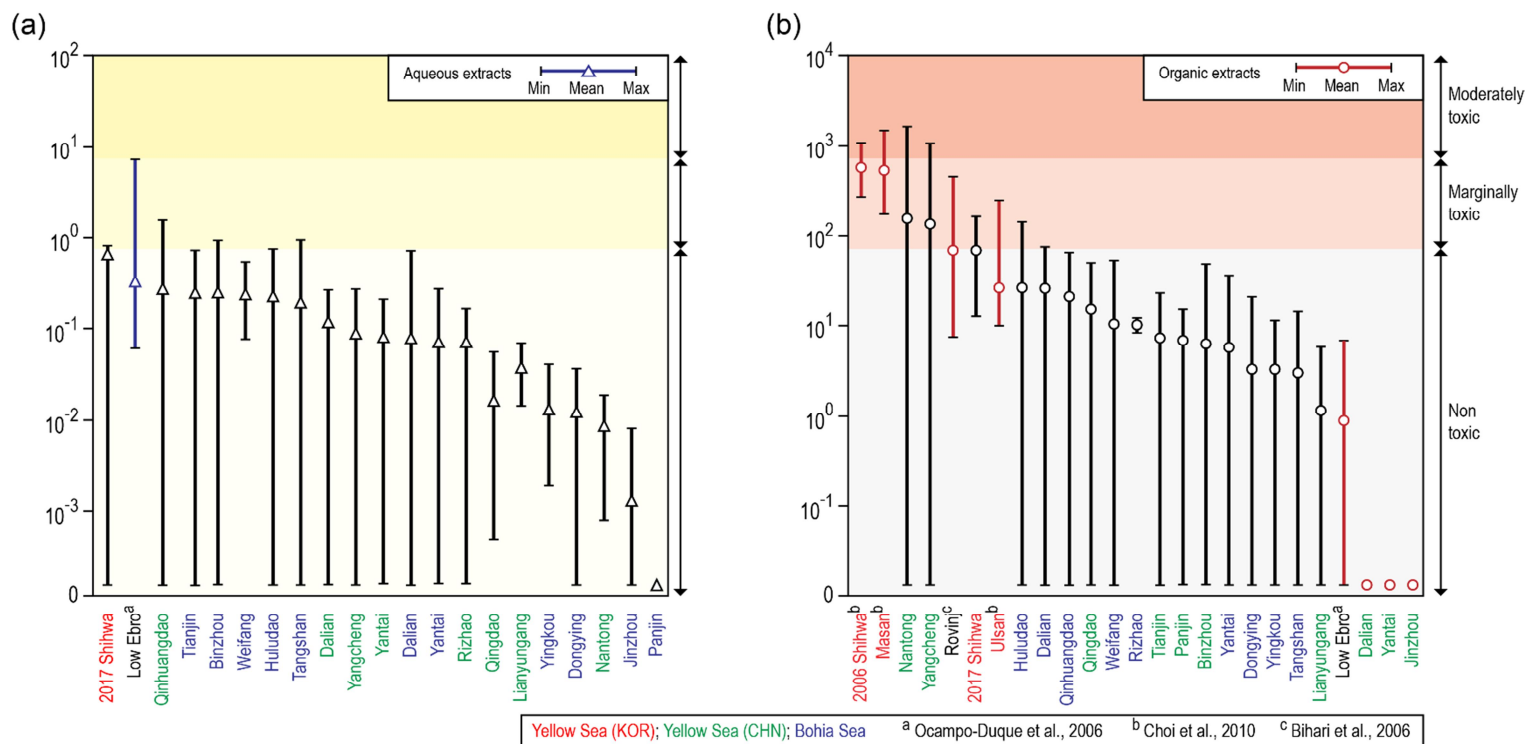


Figure 3.16.

Mini-review toxic unit (TU) for aqueous and organic extracts from different areas. Details of toxic unit approach refer in Chapter 2.

제 4 장 요약 및 결론

본 연구의 목적은 해양미생물을 활용하여 황해연안 퇴적물의 잠재적 생물 영향 확인 및 생물에게 유해 영향을 미치는 잠재 원인 물질 파악을 통해, 황해연안 내 오염 퇴적물 정점의 특성 확인 및 오염도를 평가하는 것이다. 퇴적물 수용성추출액과 유기추출액을 해양미생물에 노출하여 발광저해도를 측정하였다. 이를 통해 퇴적물 추출액 내 중금속 및 유기화합물이 해양미생물의 발광저해에 영향을 미치는 잠재적 원인 물질인지 파악하고자 하였다.

수용성추출액에 의한 발광저해는 최대 “marginally toxic” 수준으로 황해(한국, 중국)와 보하이해에서 모두 나타났다. 가장 높은 발광저해도는 보하이해에 위치한 친황다오 QH3 정점에서 측정되었다. 지역별, 염분별, 토지이용 유형별 발광저해도는 유의한 차이가 없었다.

유기추출액에 의한 발광저해는 최대 “moderately toxic” 수준으로 나타났고, 황해(중국)에 위치한 난통의 NT10과 옌청의 YC2 정점에서 가장 높은 발광저해도가 측정되었다. 지역별로는 유의한 차이를 보이지 않았으나, 염분별로는 기수 염분 정점이 해수 염분 정점과 유의한 차이를 보였다. 토지이용 유형별로는 산업단지에서 높은 발광저해를 보였고, 이는 해변 및 나지와 유의한 차이를 보였다.

수용성추출액 발광저해는 8종의 중금속(카드뮴, 납, 구리, 아연, 크롬, 니켈, 비소, 수은)의 농도와 상관관계를 보이지 않았다. 이는 퇴적물 내 수용성 중금속의 농도가 낮아 본 8종의 중금속보다 다른 변수들이 해양미생물에 더 큰 영향을 미친 결과로 판단된다.

유기추출액 발광저해는 다환방향족탄화수소, 스티렌올리고머, 알킬페놀과 유의한 양의 상관관계를 보였다. 개별물질별로는 발광저해도가 2종의 다환방향족탄화수소(Fluoranthrene, pyrene), 1종의

스티렌올리고머(2,4-diphenyl-1-butene), 3종의 알킬페놀(Octylphenol monoethoxylate, nonylphenol monoethoxylate, nonylphenol diethoxylate)과 유의한 양의 상관관계를 보였으며($p<0.05$), 이 물질들은 잠재적으로 생물에게 영향을 미칠 수 있는 원인 물질로 판단된다.

본 연구의 결과를 통해 해양미생물 검정법을 활용하여 확인한 황해연안 퇴적물 내 수용성 중금속의 잠재적 생물 영향은 미미하며, 퇴적물 내 유기화합물의 영향이 더 크게 미치는 것을 확인하였다. 다환방향족탄화수소, 스티렌올리고머, 알킬페놀은 잠재적으로 생물에게 영향을 미칠 수 있는 원인 물질로 판단된다. 특히, 유기화합물의 영향과 함께 생물의 영향이 더 크게 나타나는 정점의 특징은 니질함량, 총유기탄소와 총질소의 함량이 높은 것을 확인하였다. 또한, 여러 토지이용 유형 중 산업, 농업 지역에서 유기화합물에 의한 높은 발광저해 영향이 나타났다.

기존 연구들에서는, 황해연안 퇴적물 생태 위해 평가가 일부 지역에 국한되거나, 지역별 조사에 시기적인 차이가 있었기 때문에 자료 비교에 어려움이 있었다. 반면, 본 연구에서는 단기간에 황해 전체 연안역에서 채취한 퇴적물의 생태 위해도 평가를 수행했다는 점에서 의의가 있다. 본 연구에서 활용한 해양미생물 *V. fischeri* 생물검정법은, 추후 황해 오염도 평가 분야의 연구에서 유용한 배경 정보로 이용될 수 있을 것이다. 향후에는 영양 단계별 생물검정법을 통해, 더 다양한 생물에 미칠 수 있는 영향에 대한 연구가 수행되어야 할 것이다. 더불어, 생물 영향동정평가(Effect-directed analysis)를 이용한 연구는 정확한 유해성 원인 물질 규명에 기여할 것이다.

참고 문헌

- Abdel-hamid, A. A., Blaghen, M. Optimization of bioluminescence of *Vibrio fischeri* and assessment of Hg^{++} , Cd^{++} , As^{++} , Zn^{++} , Ag^+ , Cu^{++} , and Ni^{++} ions. *Asian j. Biotechnol. Bioresour. Technol.* 2018, **4** (2), 1–9.
- Beg, M. U., Al-Muzaini, S., Saeed, T., Jacob, P. G., Beg, K. R., Al-Bahloul, M., Al-Matrouk, K., Al-Obaid, T. and Kurian, A. Chemical contamination and toxicity of sediment from a coastal area receiving industrial effluents in Kuwait. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 2001, **41**, 289–297.
- Bombardier, M., Bermingham, N. The SED-TOX index: Toxicity-directed management tool to assess and rank sediments based on their hazard—concept and application. *Environ. Toxicol. Chem.* 1999, **18** (4), 685–698.
- Brack, W., Altenburger, R., Ensenbach, U., Moder, M., Segner, H., Schuurmann, G. Bioassay-directed identification of organic toxicants in river sediment in the industrial region of bitterfeld (Germany)-A contribution to hazard assessment. *Arch. Environ. Contam.* 1999, **37**, 164–174.
- Bulich, A. A., Isenberg, D. L. Use of the luminescent bacterial system for the rapid assessment of aquatic toxicity. *ISA Trans.* 1981, **20** (1), 29–33.
- Bulich, A. A. Bioluminescence assays. Toxicity testing using microorganisms. 1986, **1**, 57–74.
- Choi, M. K., Kim, S. G., Yoon, S. P., Jung, R. H., Moon, H. B., Yu, J., Choi, H. G. Sediment toxicity of industrialized coastal areas of Korea using bioluminescent marine bacteria. *Korean J. Fish. Aquat. Sci.* **13** (3), 244–253.
- Codina, J. C., Cazorla, F. M., Perez-Garcia, A., De Vicente, A. Heavy metal toxicity and genotoxicity in water and sewage determined by microbiological methods. *Environ. Toxicol. Chem.* 2000, **19** (6), 1552–1558.
- Demuth, S., Casillas, E., Wolfe, D. A., McCain, B. B. Toxicity of saline and organic-solvent extracts of sediments from Boston harbor, Massachusetts, and

- the Hudson river Raritan bay estuary, New York using the microtox® bioassay. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 1993, **25**, 377–386.
- Ferna'ndez, P., Grifoll, M., Solanas, A. M., Bayona, J. M., Albaige's J. Bioassay-directed chemical analysis of genotoxic components in coastal sediments. *Environ. Sci. Technol.* 1992, **26**, 817–829.
- Fulladosa, E., Murat, J. C., Villaescusa, I. Study on the toxicity of binary equitoxic mixtures of metals using the luminescent bacteria *Vibrio fischeri* as a biological target. *Chemosphere* 2005, **58**, 551–557.
- Gao, L., Wang, Z., Shan, J., Chen, J., Tang, C., Yi, M., Zhao, X. Distribution characteristics and sources of trace metals in sediment cores from a trans-boundary watercourse: An example from the Shima River, Pearl River Delta. *Ecotox. Environ. Safe.* 2016, **134**, 186–195.
- Gao, L., Wang, Z., Li, S., Chen, J. Bioavailability and toxicity of trace metals (Cd, Cr, Cu, Ni, and Zn) in sediment cores from the Shima River, South China. *Chemosphere* 2018, **192**, 31–42.
- Giesy, J. P., Hilscherová, K., Jones, P. D., Kannan, K., Machala, M. Cell bioassays for detection of aryl hydrocarbon (AhR) and estrogen receptor (ER) mediated activity in environmental samples. *Mar. Pollut. Bull.* 2002, **45**, 3–16.
- Ghosh, S. K., Doctor, P. B., Kulkarni, P. K. Toxicity of zinc in three microbial test systems. *Environ. Toxicol. Water Qual.: Int. J.* 1996, **9**, 13–19.
- Grant, A., Briggs, A. D. Toxicity of sediments from around a North Sea oil platform: are metals or hydrocarbons responsible for ecological impacts? *Mar. Environ. Res.* 2002, **53**, 95–116.
- Grifoll, M., Solanas, A. M., Bayona, J. M. Characterisation of genotoxic components in sediments by mass spectrometric techniques combined with Salmonella/microsome test. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 1990, **19**, 175–184.
- Hakanson, L. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. *Water Res.* 1980, **14** (8), 975–1001.

- Ho, K. T. Y., Quinn, J. G. Physical and chemical parameters of sediment extraction and fractionation that influence toxicity, as evaluated by Microtox[®]. *Environ. Toxicol. Chem.* 1993, **12**, 615–625.
- Ince, N. H., Dirilgen, N., Apikyan, I. G., Tezcanli, G., Ustun, B. Assessment of toxic interactions of heavy metals in binary mixtures: a statistical approach. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 1999, **36**, 365–372.
- International Standard Organization (ISO). Water quality-determination of the inhibitory effect of water samples on the light emission of *Vibrio fischeri* (Luminescent bacteria test). ISO standard 11348. 1998.
- Jacobs, M. W., Coates, J. A., Delfino, J. J., Bitton, G., Davis, W. M., Garcia, K. L. Comparison of sediment extract Microtox[®] toxicity with semi-volatile organic priority pollutant concentrations. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 1993, **24**, 461–468.
- Jeon, S., Hong, S., Kwon, B. O., Park, J., Song, S. J., Giesy, J. P., Khim, J. S. Assessment of potential biological activities and distributions of endocrine-disrupting chemicals in sediments of the west coast of South Korea. *Chemosphere* 2017, **168**, 441–449.
- Khim, J. S., Villeneuve, D. L., Kannan, K., Lee, K. T., Snyder, S. A., Koh, C. H., Giesy, J. P. Alkylphenols, polycyclic aromatic hydrocarbons, and organochlorines in sediment from Lake Shihwa, Korea: instrumental and bioanalytical characterization. *Environ. Toxicol. Chem.* 1999, **18**, 2424–2432.
- Kim, G. B., Maruya, K. A., Lee, R. F., Lee, J. H., Koh, C. H., Tanabe, S. S. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from Kyeonggi Bay, Korea. *Mar. Pollut. Bull.* 1999, **38** (1), 7-15.
- Kim, H. J., Lee, K. T., Lee, J. S., Lee, J. H., Kim, C. K., Lee, C. H. J. Validation of N-Tox System and its application to environmental samples. *Environ. Tox.* 2007, **5**, 117–118.
- Koh, C. H., Khim, J. S., Villeneuve, D. L., Kannan, K., Giesy, J. P. Characterization of trace organic contaminants in marine sediment from

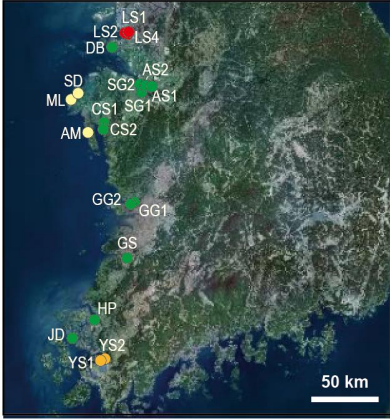
- Yeongil Bay, Korea: 1. Instrumental analyses. *Environ. Pollut.* 2006, **142**, 39–47.
- Kwon, B. G., Saido, K., Koizumi, K., Sato, H., Ogawa, N., Chung, S. Y., Kusui, T., Kodera, Y., Kogure, K. Regional distribution of styrene analogues generated from polystyrene degradation along the coastlines of the North-East Pacific Ocean and Hawaii. *Environ. Pollut.* 2014, **188**, 45–49.
- Long, E. R., Dutch, M., Aasen, S., Welch, K., Hameedi, J., Magoon, S., Carr, R.S., Johnson, T., Biedenbach, J., Scott, K. J., Mueller, C. and Anderson, J. W. Sediment Quality in Puget Sound - Year 3 Southern Puget Sound. NOAA Technical Memorandum NOS NCCOS CCMA No. 153, National Oceanic and Atmospheric Administration, Silver Spring, MD. 2002.
- Long, E. R., Robertson, A., Wolfe, D.A., Hameedi, J. and Sloane, G. M. Estimates of the spatial extent of sediment toxicity in major U.S. estuaries. *Environ. Sci. Technol.* 1996, **30**, 3585–3592.
- Mansour, S. A., Abd-El-Hamid, A. A., Toxicity of some pesticides, heavy metals and their mixtures to vibrio fischeri bacteria and daphnia magna: Comparative study. *J. Biol. Life Sci.* 2015, **6** (2), 221–240.
- McCloskey, J. T., Newman, M. C., Clark, S. B. Predicting the relative toxicity of metal ions using ion characteristics: Microtox bioluminescence assay. *Environ. Toxicol. Chem.* 1996, **15** (10), 1730–1737.
- Meighen, E. A. Bacterial bioluminescence: organization, regulation, and application of the lux genes. *FASEB J.* 1993, **7**, 1016–1022.
- Meighen, E. A. Molecular biology of bacterial bioluminescence. *Microbiol. Rev.* 1991, **55** (1), 123–142.
- Mowat, F. S., Bundy, K. J. Experimental and mathematical/computational assessment of the acute toxicity of chemical mixtures from the Microtox® assay. *Adv. Environ. Res.* 2002, **6**, 547–558.
- Narracci, M., Cavallo, R. A., Acquaviav, M. I., Prato E and Biandolino F. A test battery approach for ecotoxicological characterization of Mar Piccolo

- sediments in Taranto (Ionian Sea, Southern Italy). *Environ. Monit. Assess.* 2009, **148**, 307–314.
- Newman, M. C., McCloskey, J. T. Predicting relative toxicity and interactions of divalent metal ions: Microtox® bioluminescence assay. *Environ. Toxicol. Chem.* 1996, **15** (3), 275–281.
- Ocampo-Duque, W., Sierra, J., Ferre-Huguet, N., Schuhmacher, M., Domingo, J. L., Estimating the environmental impact of micro-pollutants in the low Ebro River (Spain): An approach based on screening toxicity with *Vibrio fischeri*. *Chemosphere* 2008, **72**, 715–721.
- Ohshima, K., Nagai, F., Tsuchiya, Y. Certain styrene oligomers have proliferative activity on MCF-7 human breast tumor cells and binding affinity for human estrogen receptor. *Environ. Health Perspect* 2001, **109**, 699–703.
- Park, G. S., Chung, C. S., Lee, S. H., Hong, G. H., Kim, S. H., Park, S. Y., Yoon, S. J. and Lee, S. M. Ecotoxicological evaluation of sewage sludge using bioluminescent marine bacteria and rotifer. *Ocean. Sci. J.* 2005, **40**, 91–100.
- Parvez, S., Venkataraman, C., Mukherji, S. A review on advantages of implementing luminescence inhibition test (*Vibrio fischeri*) for acute toxicity prediction of chemicals. *Environ. Int.* 2006, **32**, 265–268.
- Petala, M., Tsiridis, V., Kyriazis, S., Samaras, P., Kungolos, A., Sakellaropoulos, G. *P. Int. J. Environ. Sci. Te.* 2005, **1**, 1200–1205.
- Roman, Y. E., De Schampelaere, K. A., Nguyen, L. T., Janssen, C. R. Chronic toxicity of copper to five benthic invertebrates in laboratory-formulated sediment: Sensitivity comparison and preliminary risk assessment. *Sci. Total Environ.* 2007, **387**, 128–140.
- Rosado, D., Usero, J., Morillo, J. Assessment of heavy metals bioavailability and toxicity toward *Vibrio fischeri* in sediment of the Huelva estuary. *Chemosphere* 2016, **153**, 10–17.
- Samoiloff, M. R., Bell, J., Birkholz, D. A., Webster, G. R. B., Arnott, E. G., Pulak, R., Madrid, A. Combined bioassay-chemical fractionation scheme for the

- determination and ranking of toxic chemicals in sediments. *Environ. Sci. Technol.* 1983, **17**, 329–334
- Schutzle, D., Lewtas, J. Bioassay-directed chemical analysis in environmental research. *Environ. Sci. Technol.* 1986, **58**, 1060A–1075A.
- Soares, A., Guieysse, B., Jefferson, B., Cartmell, E., Lester, J. Nonylphenol in the environment: a critical review on occurrence, fate, toxicity and treatment in wastewaters. *Environ. Int.* 2008, **34**, 1033–1049.
- Villaescusa, I., Martinez, M., Pilar, M., Murat, J. C., Hosta, C. Toxicity of cadmium species on luminescent bacteria. *Fresenius J. Anal. Chem.* 1996, **354**, 566–570.
- Wang, C. L., Zou, X. Q., Gao, J. H., Zhao, Y. F., Yu, W. W., Li, Y. L., Song, Q. C. *Chemosphere* 2016, **162**, 80–90
- Wang, R. M., Tang, J. H., Xie, Z. Y., Mi, W. Y., Chen, Y. J., Wolschke, H., Tian, C. G., Pan, X. H., Luo, Y. M., Ebinghaus, R. Occurrence and spatial distribution of organophosphate ester flame retardants and plasticizers in 40 rivers draining into the Bohai Sea, north China. *Environ. Pollut.* 2015, **198**, 172–178.
- Zhen, X., Tang, J., Xie, Z., Wang, R., Huang, G., Zheng, Q., Zhang, K., Sun, Y., Tian, C., Pan, X. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and alternative brominated flame retardants (aBFRs) in sediments from four bays of the Yellow Sea, North China. *Environ. Pollut.* 2016, **213**, 386–394.

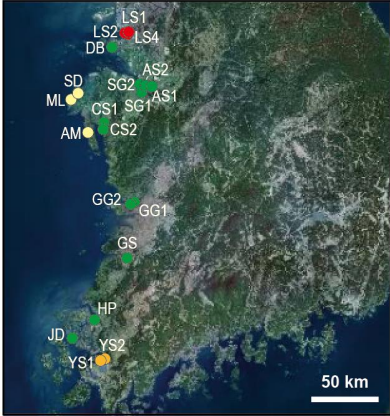
부록

Appendix 1. Description of the sample sites and physico-chemical parameters of sediments in the Yellow Sea.

Sampling map	Date	Site	Latitude (°N)	Longitude (°E)	Land use type	Salinity (‰)	Mud contents (%)	TOC (%)	TN (%)
	Yellow Sea of Korea								
	20180714	AM	36.5401	126.3265	Beach	30.5	0.00	0.03	0.005
	20180715	AS1	36.8933	126.9123	Agricultural	0.2	0.00	0.02	0.031
	20180715	AS2	36.9154	126.9052	Agricultural	24.9	75.65	0.66	0.106
	20180723	CS1	36.5981	126.4632	Agricultural	1.5	2.63	0.43	0.041
	20180723	CS2	36.2142	126.5355	Agricultural	29.6	63.14	1.04	0.073
	20180716	DB	37.2142	126.5855	Agricultural	22.5	61.31	1.06	0.107
	20180714	GG1	36.0225	126.7422	Agricultural	0.1	92.87	1.31	0.083
	20180714	GG2	36.0085	126.7353	Agricultural	12.7	89.44	1.60	0.104

Land use type		
Industrial (n=21)	Beach (n=9)	Barren (n=26)
Municipal (n=20)	Aquaculture (n=6)	
Agricultural (n=38)	Saltern (n=5)	

Appendix 1. (Continued)

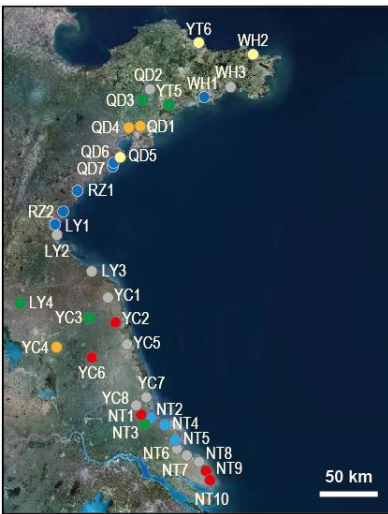
Sampling map	Date	Site	Latitude (°N)	Longitude (°E)	Land use type	Salinity (‰)	Mud contents (%)	TOC (%)	TN (%)
 <p>Land use type</p> <ul style="list-style-type: none"> Industrial (n=21) Municipal (n=20) Agricultural (n=38) Beach (n=9) Aquaculture (n=6) Saltern (n=5) Barren (n=26) 	20180714	GS	35.5728	126.6636	Agricultural	24.9	84.97	0.71	0.063
	20180713	HP	35.0890	126.3538	Agricultural	31.3	1.13	0.82	0.043
	20180713	JD	34.9690	126.1662	Agricultural	32.3	98.72	1.04	0.043
	20180716	LS1	37.3348	126.6895	Industrial	22.2	83.39	0.80	0.107
	20180716	LS2	37.3257	126.6571	Industrial	28.6	78.64	1.38	0.128
	20180716	LS4	37.3249	126.6556	Industrial	28.8	30.84	0.13	0.018
	20180716	ML	36.7838	126.1364	Beach	31.2	0.00	0.02	0.003
	20180714	SD	36.8385	126.1834	Beach	31.3	1.80	0.10	0.028
	20180715	SG1	36.8788	126.8272	Agricultural	0.2	0.00	0.05	0.002
	20180715	SG2	36.8951	126.8191	Agricultural	27.2	86.09	1.00	0.145
	20180713	YS1	34.7821	126.4441	Municipal	26.7	95.72	0.98	0.050
	20180713	YS2	34.7866	126.4627	Municipal	0.2	89.80	1.14	0.050

Appendix 1. (Continued)

Sampling map	Date	Site	Latitude (°N)	Longitude (°E)	Land use type	Salinity (‰)	Mud contents (%)	TOC (%)	TN (%)
<p>Land use type</p> <ul style="list-style-type: none"> Industrial (n=21) Municipal (n=20) Agricultural (n=38) Beach (n=9) Aquaculture (n=6) Barren (n=26) 									
	20180703	DD1	40.1775	124.4469	Industrial	0.1	38.76	1.76	0.148
	20180703	DD2	39.9436	124.2828	Municipal	0.4	89.70	1.80	0.137
	20180703	DD3	40.3344	124.7136	Agricultural	0.1	16.79	0.57	0.082
	20180702	DD4	39.8383	123.6528	Agricultural	9.9	65.26	0.96	0.092
	20180702	DL3	39.6633	122.9939	Municipal	31.8	91.79	1.53	0.144
	20180702	DL5	39.4817	122.5592	Municipal	34.6	86.29	0.97	0.102
	20180701	LY1	34.9023	119.1961	Aquaculture	46.6	60.09	0.39	0.039
	20180630	LY2	34.7963	119.2244	Barren	30.7	97.58	1.57	0.126
	20180701	LY3	34.5026	119.7720	Barren	33.7	98.42	0.97	0.116
	20180701	LY4	34.1537	118.8366	Agricultural	0.5	90.35	0.75	0.076

20180704	NT1	32.6031	120.9437	Industrial	2.3	98.60	1.60	0.118
----------	-----	---------	----------	------------	-----	-------	------	-------

Appendix 1. (Continued)


Sampling map	Date	Site	Latitude (°N)	Longitude (°E)	Land use type	Salinity (‰)	Mud contents (%)	TOC (%)	TN (%)
	20180704	NT2	32.5577	121.0457	Barren	17.2	85.37	1.19	0.070
	20180704	NT3	32.5140	120.9660	Agricultural	1.4	61.58	0.22	0.042
	20180704	NT4	32.4919	121.2226	Barren	44.6	0.72	0.08	0.012
	20180705	NT5	32.2016	121.3851	Saltern	28.1	86.79	1.00	0.074
	20180705	NT6	32.1535	121.4562	Barren	43.1	93.29	1.12	0.077
	20180705	NT7	32.1014	121.6039	Barren	44.6	75.57	0.21	0.038
	20180705	NT8	32.0292	121.7411	Barren	30.8	95.55	0.95	0.075
	20180706	NT9	31.9337	121.8257	Industrial	33.3	92.41	1.53	0.066
	20180630	NT10	31.8490	121.8521	Industrial	2.0	77.17	1.31	0.071
	20180629	QD1	36.2609	120.3259	Municipal	18.5	95.61	1.83	0.124

20180629	QD2	36.7802	120.4099	Barren	0.5	68.23	1.65	0.049
20180628	QD3	36.2609	120.3259	Agricultural	0.3	1.74	7.00	0.136

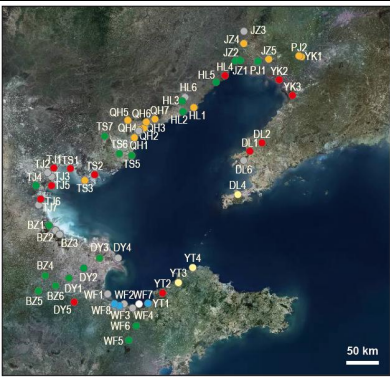
Appendix 1. (Continued)

Sampling map	Date	Site	Latitude (°N)	Longitude (°E)	Land use type	Salinity (‰)	Mud contents (%)	TOC (%)	TN (%)
<p>Land use type</p> <ul style="list-style-type: none"> Industrial (n=21) Municipal (n=20) Agricultural (n=38) Beach (n=9) Aquaculture (n=6) Barren (n=26) 	20180628	QD4	36.2353	120.1206	Municipal	18.6	84.20	2.01	0.054
	20180628	QD5	35.8568	120.0477	Beach	21.2	0.52	0.02	0.002
	20180628	QD6	35.7684	119.9262	Aquaculture	4.4	84.42	1.34	0.101
	20180627	QD7	35.7405	119.9111	Aquaculture	14.2	1.54	0.32	0.014
	20180627	RZ1	35.2980	119.4482	Aquaculture	13.8	24.67	0.11	0.016
	20180701	RZ2	35.0782	119.3033	Aquaculture	24.3	17.49	0.15	0.029
	20180702	WH1	36.8266	121.4636	Aquaculture	19.9	86.30	1.40	0.161
	20180701	WH2	37.4296	122.2754	Beach	26.9	1.26	0.03	0.005
	20180705	WH3	36.9321	121.8657	Barren	20.9	0.00	0.06	0.009
	20180702	YC1	34.1128	120.3239	Barren	15.0	78.49	0.35	0.055
	20180703	YC2	33.8160	120.4768	Industrial	0.8	90.71	0.63	0.075
	20180702	YC3	33.8934	120.0150	Agricultural	0.6	70.16	0.77	0.117

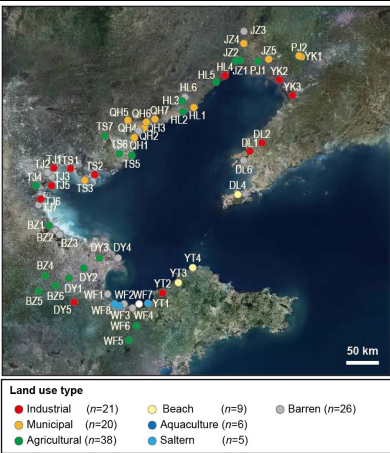
Appendix 1. (Continued)

Sampling map	Date	Site	Latitude (°N)	Longitude (°E)	Land use type	Salinity (‰)	Mud contents (%)	TOC (%)	TN (%)
 <p>Land use type</p> <p>Industrial (n=21) Beach (n=9) Barren (n=26)</p> <p>Municipal (n=20) Aquaculture (n=6)</p> <p>Agricultural (n=38) Saltern (n=5)</p>	20180702	YC4	33.4793	119.1460	Municipal	0.4	80.65	0.27	0.067
	20180703	YC5	33.7400	120.5499	Barren	20.2	65.14	0.17	0.023
	20180702	YC6	33.3674	120.0770	Industrial	0.6	69.77	1.51	0.198
	20180703	YC7	32.8821	120.9646	Barren	41.7	73.65	0.78	0.063
	20180704	YC8	32.6933	120.8959	Barren	4.0	95.41	0.35	0.067
	20180701	YT5	36.6543	120.7688	Agricultural	1.8	0.00	0.04	0.007
	20180702	YT6	37.5753	121.2966	Beach	28.0	8.09	0.06	0.007
	Bohai Sea								
	20180708	BZ1	38.2637	117.8511	Agricultural	31.6	74.66	0.49	0.041
	20180708	BZ2	38.2006	118.0047	Barren	33.3	91.58	0.66	0.079
20180708	BZ3	38.1460	118.0528	Barren	15.7	86.90	0.28	0.045	
20180707	BZ4	37.5010	117.8540	Agricultural	0.8	77.83	2.58	0.112	


Appendix 1. (Continued)

Sampling map	Date	Site	Latitude (°N)	Longitude (°E)	Land use type	Salinity (‰)	Mud contents (%)	TOC (%)	TN (%)
 <p>Land use type</p> <ul style="list-style-type: none"> Industrial (n=21) Municipal (n=20) Agricultural (n=38) Beach (n=9) Aquaculture (n=6) Saltern (n=5) Barren (n=26) 	20180707	BZ5	37.2497	117.7231	Agricultural	0.4	90.04	0.84	0.030
	20180707	BZ6	37.3350	118.0576	Agricultural	0.3	65.33	0.06	0.015
	20180701	DL1	39.6208	121.5214	Industrial	34.9	84.78	1.60	0.066
	20180701	DL2	39.6947	121.7400	Industrial	0.4	68.33	1.55	0.070
	20180701	DL4	38.9844	121.5103	Beach	0.8	2.14	0.06	0.008
	20180701	DL6	39.5058	121.4033	Barren	36.0	46.58	0.16	0.015
	20180707	DY1	37.4851	118.2691	Agricultural	0.5	84.73	0.51	0.034
	20180706	DY2	37.6046	118.5384	Agricultural	0.3	25.64	0.02	0.007
	20180706	DY3	37.7481	118.8214	Agricultural	0.3	56.38	0.05	0.011
	20180706	DY4	37.7615	119.1706	Barren	0.5	94.67	0.19	0.027
	20180705	DY5	38.1363	118.4322	Industrial	1.6	74.16	1.56	0.106
	20180707	HL1	40.2697	120.4622	Municipal	33.7	76.60	2.40	0.134

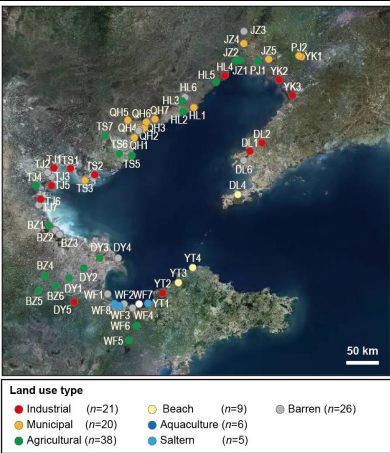
Appendix 1. (Continued)

Sampling map	Date	Site	Latitude (°N)	Longitude (°E)	Land use type	Salinity (‰)	Mud contents (%)	TOC (%)	TN (%)
	20180707	HL2	40.1747	120.2614	Agricultural	0.2	87.98	1.73	0.184
	20180707	HL3	40.3703	120.2583	Agricultural	0.0	89.84	1.36	0.115
	20180706	HL4	40.7469	120.9347	Industrial	9.1	90.16	3.12	0.341
	20180706	HL5	40.5919	120.7694	Agricultural	7.5	61.06	1.05	0.070
	20180707	HL6	40.4192	120.2956	Barren	0.3	0.00	0.45	0.062
	20180706	JZ1	40.9242	121.1867	Agricultural	37.5	39.16	0.48	0.021
	20180706	JZ2	40.9181	121.2436	Agricultural	39.2	83.24	0.27	0.037
	20180705	JZ3	41.4531	121.4594	Barren	0.3	8.79	0.02	0.011
	20180705	JZ4	41.1753	121.3764	Municipal	0.4	20.73	0.50	0.029
	20180705	JZ5	40.9092	121.8192	Municipal	36.5	90.46	0.87	0.086
	20180705	PJ1	40.8822	121.5714	Agricultural	0.5	86.62	0.89	0.088
	20180704	PJ2	41.0239	122.4339	Municipal	0.4	45.82	0.97	0.095

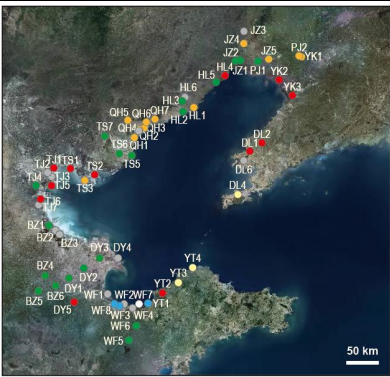
Appendix 1. (Continued)

Sampling map	Date	Site	Latitude (°N)	Longitude (°E)	Land use type	Salinity (‰)	Mud contents (%)	TOC (%)	TN (%)
	20180709	QH1	39.6789	119.2911	Municipal	24.2	6.48	0.05	0.019
	20180709	QH2	39.7814	119.4136	Barren	8.1	0.00	0.04	0.002
	20180709	QH3	39.8394	119.5133	Municipal	0.5	23.84	2.02	0.119
	20180709	QH4	39.8017	119.4419	Municipal	0.3	0.00	2.48	0.277
	20180708	QH5	39.9800	119.2108	Municipal	0.2	40.35	1.99	0.146
	20180708	QH6	39.9203	119.5667	Municipal	0.4	78.20	4.67	0.274
	20180708	QH7	39.9653	119.7694	Municipal	22.5	30.71	3.39	0.117
	20180709	TJ1	39.2000	117.7641	Industrial	2.2	79.64	1.50	0.099
	20180709	TJ2	39.1640	117.6623	Barren	0.7	83.81	1.22	0.116
	20180709	TJ3	39.0938	117.7298	Barren	22.0	59.98	0.59	0.065
	20180710	TS1	39.0203	117.4578	Industrial	3.1	99.61	2.38	0.082
	20180710	TS2	39.1522	118.5342	Industrial	37.3	79.10	1.01	0.025

Appendix 1. (Continued)

Sampling map	Date	Site	Latitude (°N)	Longitude (°E)	Land use type	Salinity (‰)	Mud contents (%)	TOC (%)	TN (%)
	20180710	TS3	39.0436	118.3642	Municipal	38.0	49.12	0.93	0.058
	20180710	TS5	39.4308	119.2800	Agricultural	35.3	32.52	0.43	0.066
	20180710	TS6	39.4606	119.1347	Agricultural	0.3	6.99	0.26	0.117
	20180710	TS7	39.6619	118.7869	Agricultural	0.3	81.13	6.74	0.056
	20180705	WF1	37.2751	118.9848	Barren	5.2	32.65	0.36	0.050
	20180705	WF2	37.1354	119.2870	Saltern	23.5	19.32	0.13	0.032
	20180705	WF3	37.1401	119.1434	Saltern	29.7	14.81	0.70	0.037
	20180704	WF4	37.0765	119.4793	Barren	25.6	71.59	0.35	0.386
	20180704	WF5	36.5802	119.3846	Agricultural	0.8	0.00	0.03	0.022
	20180704	WF6	36.7421	119.5374	Agricultural	1.7	34.83	0.61	0.034
	20180704	WF7	37.0921	119.5599	Barren	33.7	26.60	0.20	0.042
	20180705	WF8	37.1330	119.1860	Saltern	37.0	21.93	0.11	0.019

Appendix 1. (Continued)

Sampling map	Date	Site	Latitude (°N)	Longitude (°E)	Land use type	Salinity (‰)	Mud contents (%)	TOC (%)	TN (%)
 <p>Land use type</p> <ul style="list-style-type: none"> Industrial (n=21) Municipal (n=20) Agricultural (n=38) Beach (n=9) Aquaculture (n=6) Saltern (n=5) Barren (n=26) 	20180704	YK1	40.9964	122.4639	Municipal	0.3	72.78	1.36	0.067
	20180704	YK2	40.6900	122.1292	Industrial	35.3	76.98	0.86	0.071
	20180704	YK3	40.4250	122.2844	Industrial	38.5	98.56	1.42	0.134
	20180703	YT1	37.1286	119.7277	Saltern	28.2	18.81	0.09	0.013
	20180703	YT2	37.4017	119.9493	Industrial	27.4	11.32	1.74	0.026
	20180703	YT3	37.5518	120.2482	Beach	17.4	0.00	0.09	0.002
	20180702	YT4	37.7493	120.5242	Beach	27.8	0.00	0.02	0.004

ABSTRACT IN ENGLISH

Evaluation of potential ecological risk associated with contaminated coastal sediments in the Yellow Sea using marine bacteria bioassay

Bioluminescence inhibition assay using *Vibrio fischeri* was conducted to assess the potential ecotoxicity in sediments by persistent toxic substances. A total of 125 sediment samples were collected in the Yellow Sea encompassing various rivers, estuaries and intertidal areas during 3 weeks (Jun–July 2018). TU for aqueous extracts (TU_{aqu.}) were ranged from 0 to 2.5 TU (av. 0.38). The greatest TU_{aqu.} was detected in Qinhuangdao in Bohai Sea evaluated as “marginally toxic”. There were no significant correlation between TU_{aqu.} and concentrations of metals ($p>0.05$). Toxic unit (TU) given in EC50 of *V. fischeri* for sediment organic extracts, were ranged from 0 to 1600 TU (av. 56). The greatest toxicity was detected in Nantong evaluated as “moderately toxic”. Sediment samples in brackish water areas showed relatively high toxicity compared to that of fresh- and sea water areas. Also, sediments in industrial areas showed the higher toxicity than that in other land use types. On the other hand, TU for organic extracts (TU_{org.}) significantly correlated with concentrations of PAHs, SOs and APs in sediments ($r=0.28$, $p<0.05$; $r=0.41$, $p<0.05$ and $r=0.28$, $p<0.05$, respectively). Specifically, eight of individual compounds (Fluoranthrene and pyrene in 16 PAHs; 2,4-diphenyl-1-butene in 10 SOs; and octylphenol monoethoxylate, nonylphenol monoethoxylate, and nonylphenol diethoxylate in 6 APs) were significantly correlated with TU_{org.}. In general, the potential ecological risk of sediments in the Yellow Sea was low excepts for two sites in China; Nantong (NT10, $n = 1$) and Yancheng (YC2, $n = 1$). Of note, PAHs, SOs, and APs were evaluated as potential significant compounds to sediment toxicity. Overall, the present study provided baseline information for potential ecological risk of sediment in the Yellow Sea, allowing to suggest a useful approach for evaluation of sediment condition in a large marine ecosystem scale.

Keywords: Marine environments, In vitro bioassay, Marine bacteria, Persistent organic pollutants, Yellow Sea

Student Number: 2018-24741